

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE FARMACIA



TESIS DOCTORAL

Estudio sobre el aceite de cornezuelo

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Justo Domínguez Rodríguez

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322354790

T1

577.1

DOM

ESTUDIO SOBRE EL ACEITE DE CORNEZUELO

MEMORIA presentada para aspirar al Grado
de Doctor en Ciencias (Sección de Quimi-
cas), por Justo Dominguez Rodríguez.

623624413

i35064729

- INTRODUCCIÓN -

El cornezuelo de centeno está constituido por los esclerocios del hongo *Claviceps purpurea*, que se desarrolla parasitariamente sobre algunas gramíneas, especialmente el centeno, *Secale cereale*.

Sus esporas infectan las flores, sobre todo durante los veranos húmedos en los que la floración del centeno se prolonga; el hongo transforma los granos de centeno en su esclerocio, formaciones duras de color negro torcidas como un cuerno, "cornezuelo", o el espolón de un gallo de donde deriva el nombre francés de "ergot".

Al rico contenido en alcaloides de acción terapéutica, debe el cornezuelo de centeno su valor extraordinario, aplicaciones terapéuticas que redimen en parte, los estragos causados en otros tiempos por la terrible enfermedad, muchas veces epidémica, del "ergotismo".

El cornezuelo de centeno español ocupa en el mercado mundial una

posición de privilegio, no solo debida a la cuantía de su producción, que puede fijarse por término medio en unas 100 Tm. y que representan un 35% de la producción mundial, sino también a su elevado contenido en alcaloides, y específicamente del alcaloide ergometrina.(1)

Y de España es Galicia, debido a su clima húmedo y relativamente caliente, la región productora por excepción. (")

La industria obtiene en el beneficio de los alcaloides dos productos secundarios: uno, el aceite (12% aproximadamente) que se obtiene en el desengrasado a que se somete el cornezuelo bruto, previamente

("-).- En algunas publicaciones, (Hormonas, Vitaminas y Fermentos; Espasa Calpe. Madrid, 1934; Los productos gallegos de exportación, Aguirre Fanaque, Madrid, 1945, etc.), hemos visto citado Tenerife como región productora del cornezuelo.

Destinados en aquella isla, no pudimos obtener de los campesinos de Iasmisma, confirmación de la existencia actual de cornezuelo.

La misma opinión recogimos del Dr. D. Agustín Cabrera Díaz, Catedrático de Historia Natural y Director del Instituto de La Laguna, quien, siendo un experto conocedor de la flora canaria, no tiene noticia de la existencia de cornezuelo en la isla.

Puede tratarse, pensamos, de alguna referencia antigua, que sigue transcribiéndose con carácter actual.

- 3 -

a la extracción de aquellos; y otro, el residuo de esta extracción que generalmente es utilizado como abono.

Este residuo de cornezuelo es objeto de estudio general en el Laboratorio de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de Santiago y Sección del Instituto "Alonso Barba" del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, que dirige el Profesor Ribas Marqués, a quien debemos el tema del presente trabajo, que iniciado sobre el residuo de cornezuelo, nos condujo, por las razones que luego exponemos, al estudio químico del aceite del mismo.

Le debemos también al Profesor Ribas, el agradecimiento que merece el maestro, siempre dispuesto a resolver ^{las} dificultades, con las que, el que se inicia, tropieza siempre en un trabajo de investigación.

Laboratorio de Química Orgánica de la Facultad de
Ciencias y Sección de Instituto "Alonso Barba" del
Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
Santiago de Compostela.

- M E M O R I A -

Iniciamos el estudio de un residuo de cornezuelo que procede de la extracción de los alcaloides por el método de Dudley.

En este método, el cornezuelo pulverizado se desengrasa por extracción con éter de petróleo y es tratado después con alcohol amoniacal para obtener los alcaloides.

Este tratamiento, como se ve, implica la acción de dos disolventes: el éter de petróleo y el alcohol etílico, de naturaleza apolar el primero y típicamente polar el segundo.

Tratamos de investigar si la acción disolvente del benceno extraía algunas sustancias, retenidas aun después del tratamiento con éter de petróleo y alcohol etílico, y extraemos con benceno el residuo de cornezuelo.

De los extractos bencénicos se elimina el disolvente por destila-

ción a vacío y se obtiene como residuo un líquido de consistencia y aspecto oleoso que tiene en suspensión pequeñas porciones sólidas. Se separan éstas por filtración y el líquido oleoso se destila a vacío.

La mitad, aproximadamente, de la sustancia original destila, rindiendo un destilado sólido, amarillo, untuoso, que por su aspecto y ensayos iniciales que se realizan, parece estar constituido predominantemente por ácidos grasos.

El residuo de la destilación es una masa viscosa y extraordinariamente elástica, que ofrece en conjunto el aspecto de un polímero de elevada magnitud.

Para identificar la naturaleza de la sustancia que presenta este comportamiento en la destilación a vacío, realizamos sobre la misma algunos ensayos químicos que pronto nos aclaran su naturaleza de glicérido y cuya presencia en aquel residuo de cornezuelo, hubimos de interpretar como porciones residuales del aceite debidas a un desengrase incom-

pletamente realizado por el éter de petróleo.

Y, en efecto, comprobamos sobre el aceite de cornezuelo un comportamiento ~~de~~ la destilación a vacío, completamente similar.

Los conocimientos que teníamos sobre la composición química del aceite de cornezuelo, en la que el ácido ricinoleico figura como un constituyente importante del glicérido, según Matthes y Schutz (2) en la proporción del 36%, y por otra parte, el distinto comportamiento del aceite de ricino en una destilación conducida de análoga manera, en la que el ácido ricinoléico se desdobra en enantol y ácido undecilénico, desdoblamiento establecido por Krafft (3), ya en el año 1877, y que nosotros conocíamos por haber realizado la obtención de enantol por este procedimiento, nos plantearon esta cuestión:

¿Por qué el ácido ricinoleico se comporta de distinta forma en uno y otro caso, si en ambos glicéridos se encuentra ligado de la misma forma, esterificando la glicerina?.

Consultada la bibliografía sobre el aceite de cornezuelo, se encuentran numerosos trabajos sobre la química de esta sustancia, que hace mas de un siglo, 1838 (4), que atrajo la atención de los químicos.

En el siglo pasado se ocuparon ya de su estudio Hermann (5), Ludwig (6), y Ganser (7); y en el actual Rathje (8), Zellner (9), y más recientemente Dieterle, Diester y Thimann (10), Mathes y Schultz (11), Baughman y Jamieson (12), Matthes y Kürschner (13) y Geo W. Fiero (14).

En la literatura nacional figura un reciente trabajo de Santos Ruiz (15), cuyo objetivo principal es el estudio de la porción insaponificable de este aceite.

Las mayores discrepancias en las determinaciones de los distintos autores, se encuentran en los valores hallados para el índice de aceti-
lo al que por su elevado valor, se concedió siempre atención especial.

Baughmann y Jamieson (loc. cit.) negaban la existencia del ácido ricinoleico en el aceite de cornezuelo, pero el documentado trabajo de

Matthes y Kurschner (ya referido), deja probada, sin lugar a dudas a nuestro juicio, la presencia de este ácido, ya que realizan una identificación meticulosa y acabada de este oxiácido. Por transformación en ácido esteárico, acción de BrH seguida de reducción con Sn y ClH en solución alcohólica (según Kasanski), prueban la existencia de cadena normal.

La oxidación con KMnO_4 que solo da dos ácidos trioxiesteáricos demuestra que se trata de un ácido único.

La posición del doble enlace se determina por ozonización según Harries y se fija la posición del grupo OH por el estudio del ácido oxipelargónico procedente de los ozónidos.

Finalmente y en íntima relación con el tema que suscitó nuestro trabajo, figura la publicación de Bodendorf y Reichner (16) a la que por esta razón, dedicaremos un comentario especial.

Llama la atención de estos autores el marcado descenso en la ac-

tividad óptica que el aceite sufre en la saponificación.

Matthes y Schultz fijan la actividad óptica del aceite para dos experimentos en $[\alpha]_D^{20} = +10'5-10'7''$ y obtiene por saponificación una mezcla de ácidos grasos cuyo poder rotatorio es solo $[\alpha]_D^{20} = +2'7''$.

Bodendorf y Reichner tratan de investigar si este marcado descenso en la actividad óptica, puede ser debido a la presencia de sustancias extrañas, y para salir de esta consideración destilan el aceite a vacío. El encontrarse con un desdoblamiento del glicérido en el que destilan ácidos grasos, desvía el objetivo inicial de su trabajo.

Las características del aceite estudiado por estos autores alemanes son: Índice de acidez, 9'6; índice de saponificación, 159'7; Índice de iodo (Hubl) 78'4; y $[\alpha]_D^{20} = +10'1''$ (no indican disolvente ni concentración).

Y las etapas principales de su trabajo:

Separación de los ácidos grasos por saponificación, 91%, y acetila-

cion de los mismos, determinando a partir de los derivados acetilados el contenido en ricinoleico que valoran en 46 $\frac{1}{2}$ %, referido a la mezcla de los ácidos.

Destilación a vacío del aceite, operando con un vacío de 1 a 3 mm. y obteniendo 44% de destilado con un punto de ebullición de 198 a 235°. y 54,4% de residuo.

Las constantes del destilado son: índice de acidez, 186'2; índice de ester 1'8; e índice de iodo (Hubl) 72'9.

Como se vé, corresponden las características a un producto constituido principalmente por ácidos grasos, y los autores alemanes verifican después el desdoblamiento de los mismos, en sólidos y líquidos, por el método de Twitchell.

Los sólidos -que representan un 36% del destilado- deben estar constituidos casi exclusivamente por ácido palmítico, como deducen de la determinación de su equivalente 272'5 y de su puntos de fusión, 57°.

(Los valores teóricos de estas constantes para el ácido palmítico son, respectivamente, 256'25 y 63").

Con los ácidos líquidos, cuyo equivalente es de 288'3, e índice de iodo 109, proceden a la acetilización, determinando por ulterior saponificación de los derivados acetilados el contenido en ricinoleico, que evalúan en 39'7%, referido a los ácidos fluidos, y en un 25% referido al destilado total.

Las características señaladas les llevan a suponer que los ácidos fluidos consistan, quizás, de una mezcla de 40% de ácido ricinoleico y de 60% de oleico (equivalente teórico de la mezcla 288'4) y admiten también la presencia de un ácido varias veces no saturado, en atención al elevado índice de iodo que los ácidos líquidos presentan.

El residuo de la destilación, que describen como un fluido algo espeso y un poco más oscuro que el aceite de partida, tiene los siguientes valores para sus constantes químicas. Índice de acidez, 1'8. Índice de ester, 157,3 e índice iodo (Hbbl), 82'3.

Por saponificación de este residuo obtiene 89'2% de ácidos grasos, que desdoblados por el método de Twitohel dan 62'3% de fluidos, 19'6% de sólidos y 18'1% también sólidos, pero cuya sal de plomo es insoluble en alcohol caliente.

Por acetilización de los ácidos fluidos y ulterior saponificación de los derivados acetilados encuentran un porcentaje de ricinoleico de 27'8, que, teniendo en cuenta el tanto por cien de los ácidos líquidos indicados anteriormente, representan un 18% del residuo y un 9'8 referido al aceite primitivo.

La conclusión a que llegan Bodendorf y Reichner, es que del ácido ricinoleico que primitivamente existía en el aceite, aproximadamente la mitad se ha descompuesto, formando probablemente, dicen, ácidos varias veces no saturados como los que se obtienen destilando ácido ricinoleico.

Ahora bien, continúan razonando los autores alemanes, el agua formada no basta para saponificar el 45% del aceite, y es preciso admitir

que debemos estar en presencia de otro tipo de descomposición.

La lectura del trabajo que comentamos, no disminuyó el interés que había suscitado nuestra observación del comportamiento del aceite de cornezuelo en la destilación a vacío, pues, la cuestión primordial de porqué el aceite de cornezuelo se comporta de forma tan distinta -en lo que se refiere a su contenido en ácido ricinoleico- del aceite de ricino, continuaba en pie.

Por otra parte el residuo de la destilación es en nuestro caso un cuerpo extraordinariamente elástico, que se deja estirar en finos hilos, y el obtenido por los autores alemanes, como dejamos consignado ya, un aceite un poco más viscoso que el aceite originalmente tratado.

Las condiciones en que nosotros operamos son también distintas de las que concurren en las experiencias de Bodendorf y Reichner, ya que no efectuamos la destilación en alto vacío, sino con vacío conseguido por la trompa de agua y que, por término medio, puede fijarse en unos 15 mm. de mercurio.

Pero aún es más. El movil original del trabajo de los citados autores, que desvían en el sentido que reseñamos, es explicar por qué la elevada actividad óptica del aceite de cornezuelo desciende en forma tan marcada, después de la saponificación.

Estas consideraciones, atrajeron nuestra atención sobre el problema de la actividad óptica del aceite. que es atribuida -desde que Matthes y Kürschner demuestran la presencia del ácido ricinoleico -a su contenido en esta sustancia, ópticamente activa como se sabe.

Sin embargo, esta explicación no satisfizo nuestras primeras consideraciones críticas. Y he aquí por qué.

Si bien cualitativamente es lógico que la presencia del ácido ricinoleico comunique poder rotatorio dextrogiro al aceite de cornezuelo, desde un punto de vista cuantitativo no es posible explicar satisfactoriamente el elevado poder rotatorio de este aceite.

Los argumentos que apoyaban esta posición crítica son los siguientes:

El ácido ricinoleico presenta un poder rotatorio específico de $[\alpha]_D^{25} = +6.25^{\circ}$ a 7.5° (disolvente acetona y concentración de 4.8 a 21%(17)), es decir, bastante inferior al que presenta el aceite, que además, solo contiene un 35% de este ácido.

Es preciso tener en cuenta, en efecto, que el ácido ricinoleico no está libre, sino que la formación del glicérido, supone la modificación de uno de los radicales que está unido al átomo de carbono asimétrico. Pero modificación que realizada sobre el grupo carboxilo, C_1 , tiene lugar en posición muy alejada del centro de asimetría, C_{12} .

Esta circunstancia en el lugar que se realiza la sustitución, hace esperar, desde un punto de vista teórico, que la variación en el poder rotatorio que la misma produce, sea poco considerable; posición teórica que en este caso concreto tiene apoyo en el hecho experimental de ~~de~~ que el aceite de ricino, que contiene el ácido ricinoleico esterificado en la misma forma, y aún en mayor proporción, 85%, presente un po-

der rotatorio inferior al aceite de cornezuelo: $[\alpha]_D^{20} = +6'4''$ (18)

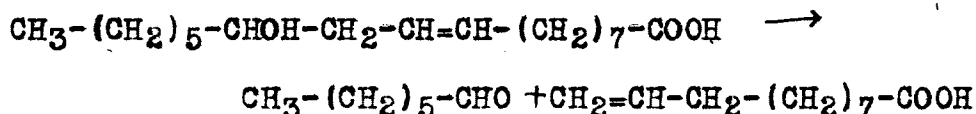
Todas estas razones, nos llevaron pronto a la convicción de que un nuevo problema que aclarar, la elevada actividad óptica del aceite que nos ocupa, debíamos de añadir al objetivo inicial de nuestro trabajo, que, repetimos, era explicar el comportamiento del aceite de cornezuelo en la destilación a vacío, bien diferente en apariencia del que presente al aceite de ricino.

La destilación en vacío de este aceite ha sido muy estudiada y son muchos los autores que con finalidades distintas se ocuparon de la misma.

Desde el año 1827 se conocen el hecho de que el aceite de ricino sometido a la acción del calor se descompone dando un destilado líquido y un residuo sólido/esponjoso. A Busy (19) y (20), que por primera vez señaló este comportamiento, se debe también (21) el haber reconocido en el destilado un cuerpo de naturaleza aldehídica que denominó enantol.

Otros autores Bouis (22) y Hugnet (23) se ocuparon posteriormente de esta destilación, pero a Krafft (loc. cit.) corresponde el mérito de haber identificado en el destilado otro constituyente de naturaleza ácida: el ácido undecilénico $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$

Establecida por los trabajos de Svanberg (24), Saalmuller (25), Haller y Brochet (26), la fórmula del ácido ricinoleico, fórmula que confirman las posteriores investigaciones de Goldsobel (27), Behrend (28) y Kasanski (29), la descomposición pirogenada del ácido ricinoleico se formuló así:

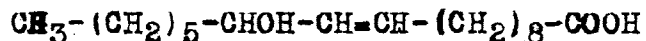


Sin embargo, algunos puntos oscuros quedaban en la interpretación de esta reacción, pues era preciso admitir de una parte, que el átomo de H del OH emigra sobre el átomo de carbono vecino y de otra, que el ácido undecilénico Δ 9-10, producto primario de la escisión, se iso-

meriza en las condiciones de la experiencia en ácido undecilénico Δ 10-11, $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$.

Pero a esta supuesta isomerización había una seria objeción experimental que oponer: el hecho demostrado por Jegorow (30 de que la acción del calor y de los álcalis, produce precisamente la transformación inversa, es decir, el paso del ácido undecilénico Δ 10-11 a su isómero el ácido Δ 9-10, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$.

Por esta razón es por la que Haller y Brochet (loc. cit.) sugieren que la fórmula



en la que el doble enlace está en posición α con respecto al grupo OH daría una interpretación más sencilla de los resultados de la pirólisis, así como de la fusión alcalina que conduce a alcohol octílico secundario ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CHOH}-\text{CH}_3$), y suponen que por la acción del calor se produce, previamente a la rotura, una emigración del doble enlace que con-

duciría a la forma etilénica, por ellos supuesta.

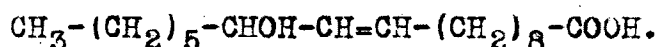
Esta hipótesis de emigración del doble enlace en el sentido que la aproxima al grupo OH, encuentra apoyo en otros hechos.

Krafft (31) por calentamiento del ricinoleato de bario, aisla entre los productos resultantes al lado de metilexilcetona un ácido de punto de fusión 81° y de fórmula $C_{18}H_{34}O_3$, isómero del ácido ricino-leico y que él denominó ácido ricínico.

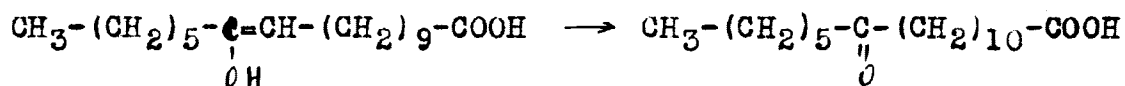
Walden (32) confirma la existencia de este ácido, pero ni este autor ni Kraft señalan su constitución.

Es M. René Perrotte (33), que repite el trabajo de Krafft, el que establece la fórmula del ácido ricínico, como ácido 12-cetoesteárico. El mismo Perrotte formula la hipótesis de que este ácido resulte de un desplazamiento progresivo del doble enlace, ocupando sucesivamente las posiciones 10-11 y 11-12 a partir de su posición normal, 9-10.

La metilexilcetona identificada en el destilado provendría de la rotura de la doble unión en posición 10-11



En la posición 11-12 se podría producir, bien un paso de la forma enólica a la forma cetónica.



o bien, a temperatura mas elevada, la conocida rotura de la doble unión conduciendo a heptanal y ácido undecilénico.

Es decir, para explicar la formación del ácido ricínico y de la metilexilcetona, se admite coincidiendo con la hipótesis de Haller y Brochet, una emigración del doble enlace.

El que este mecanismo de emigración del doble enlace pueda dar una interpretación para la escisión del ácido ricinoleico en ácido undecilénico y heptanal, no está libre de objeciones, y A. Barbot (34)

formula frente a aquella hipótesis los siguientes reparos:

Si efectivamente, dice, la forma α -etilénica de Brochet precede a la forma de estructura enólica y aquella forma es inestable, se debería en este momento observar la rotura y no podría tener lugar el paso inmediato en la emigración del doble enlace que dá origen al enol.

La única explicación para estas deducciones contradictorias, resulta del hecho de que la temperatura a la cual se efectúa el calentamiento de la sal de bario, es inferior a la temperatura de escisión, ya que estas son, respectivamente 250-270° y 295°.

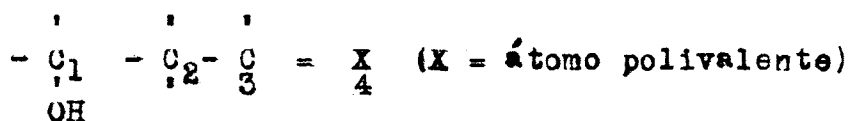
Stædeler (35) realizó la destilación seca del ricinoleato de sodio que produce enantol y ácido undecilénico y en este caso, si que es preciso admitir que la temperatura necesaria para la escisión pirolítica, ha de ser suficiente para provocar la formación del ácido ricínico, y de acuerdo con aquella explicación, este ácido no aparece entre los productos de la pirólisis.

Finalmente, la fórmula enólica del ácido ricínico tampoco puede ser admitida para explicar la escisión, pues aparte de que la ebullición a la presión ordinaria del ricinato de metilo no libera enantol, existen numerosos casos de escisión semejante en compuestos etilénicos con grupo oxhidrílico o carbonilo, cuya sustitución total del átomo de carbono situado entre el grupo oxhidrilo y la doble unión, impide la existencia de tautomería enólica.

Tales son los razonamientos que llevan a Barbot a la conclusión de que ninguno de los mecanismos de reacción propuestos, dan una correcta interpretación para los resultados de esta, y trata de buscar una teoría que pueda dar cuenta de este complicado proceso de pirólisis.

Observa, de una parte, que esta reacción de escisión del ácido ricinoleico va siempre acompañada de otra concomitante de deshidratación del mismo conduciendo a ácidos linoleicos; y de otra, que esta aptitud reaccional múltiple (deshidratación y escisión) no es exclusiva de los

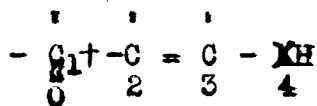
glicéridos, sino que se encuentra frecuentemente repetida en distintos compuestos orgánicos que encierran la agrupación molecular



y aún cuando en ella el átomo de carbono 2, (C₂), tenga sus dos átomos de hidrógeno sustituidos por radicales, lo que, evidentemente excluye toda posibilidad de emigración del doble enlace.

Las reacciones de descomposición de todos estos compuestos, obedecen a la misma sistemática.

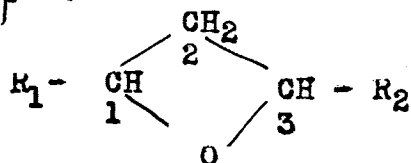
Reacción de escisión, conduciendo siempre a un derivado carbonilado y a un derivado etilénico, en el cual la doble unión se desplaza del carbono 3 al carbono 2 del esquema anterior.



y reacción de deshidratación de la molécula hidroxilada, conduciendo a

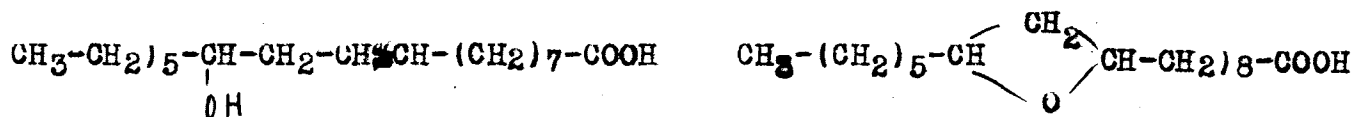
la formación de hidrocarburos, ácidos, cetonas, y aldehidos etilénicos.

Estas consideraciones le llevan a admitir que el ácido ricinoleico, así como las otras sustancias, existirían, al menos en el momento de su degradación térmica, bajo una forma tautómera, derivada del óxido de trimetileno o β -epoxano.



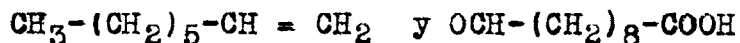
la rotura de cuyo ciclo explicaría las distintas transformaciones.

Para el caso concreto del ácido ricinoleico postula un equilibrio entre estas dos formas tautómeras.



la primera pudiendo sufrir la deshidratación y la segunda, las distintas escisiones.

La rotura del ciclo entre los átomos de carbono 1 y 2 y entre la unión O-C₃ dará lugar a enantol y ácido undecilénico; la sola rotura de la unión O-C₃ explicaría la isomerización en ácido ricínico; y la rotura del ciclo entre los carbonos 2-3 y la unión O-C₁ daría lugar a otro tipo de rotura en octeno y ácido aldehído sebácico.



que con prioridad a Barbot, no había sido señalada por los investigadores.

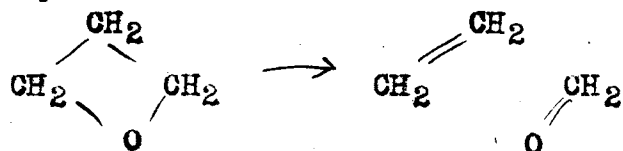
Boeseken y Hoevers (36) habían señalado entre los productos de deshidratación térmica del ácido ricinoleico, la existencia de una sustancia aldehydica, que, sin embargo, no identifican y Barbot cree que esta sustancia no es otra que al ácido aldehído sebácico.

El encuentra octeno y un ácido aldehído, pero la pequeña cantidad de que dispone no le permite tampoco una rigurosa caracterización del mismo. La reacción que da lugar a estos productos, parece pues, tener

una importancia mínima.

El mismo Barbot publica posteriormente (37) una memoria en la que, tratando de apoyar su hipótesis de equilibrio tautómero en una casuística más general, son recopilados numerosos ejemplos de la literatura química que presentan estos tipos de reacción, así perfectamente explicables, y para los que algunos autores y en casos particulares, habían admitido ya la existencia de un ciclo de esta naturaleza.

Y, lo que es muy importante, realizando la descomposición sobre el mismo óxido de trimetileno cuyos productos de degradación por calentamiento a 450^{da} a la presión ordinaria, son paralelamente correspondientes a los de aquellas moléculas:



Desde el primer momento mereció nuestra favorable acogida esta hipótesis de Barbot, por considerar que cumple las dos condiciones esen-

ciales exigibles a toda hipótesis: poder explicativo, para interpretar el origen de los numerosos productos que se engendran en la pirólisis; y estar de acuerdo con los principios teóricos de la química orgánica que en múltiples casos admite y comprueba la existencia de ciclos de esta naturaleza.

En la bibliografía sobre la descomposición pirogenada del aceite de ricino, se encuentran algunos trabajos que estudian la misma desde otro punto de vista, ya que los productos que resultan en la descomposición de aquel glicérido, tuvieron desde el principio significación para la química preparativa.

El mismo Krafft (38) señala ya el interés que les corresponde como materiales de partida para la obtención de algunos términos, alcoholes y ácidos, de la serie grasa. Y en atención a esta circunstancia varios autores, estudian bajo este aspecto aquella destilación, atendiendo sobre todo a mejorar el rendimiento en enantol que es siempre inferior al teórico.

Merecen ser citados entre otros, Erlenmeyer (39); Jourdan (40), y C. H. Kao (41)

El mismo Barbot hace a este respecto un estudio de la cinética de la reacción, comprobando además la influencia ya señalada por otros autores, que corresponden a los factores físicos, presión, temperatura, agitación mecánica, etc.

De la lectura de estos trabajos, puede sacarse la conclusión de que las condiciones operatorias influyen en los rendimientos de enantol, correspondiendo al factor temperatura la más decisiva importancia.

Las dos reacciones, de escisión y deshidratación, concurren en la pirólisis y el hecho señalado por Barbot de que la velocidad de reacción de la primera aumenta con la temperatura más rápidamente que la de la segunda, da la explicación de estos hechos.

Evidentemente, no se puede modificar la temperatura a la que se produce la reacción de escisión, pero un rápido calentamiento del acei-

te conduce -de acuerdo con los principios de la cinética química- a un predominio de esta reacción sobre la ^{de} deshidratación, lo que implica un aumento correlativo del enantol que destila, en detrimento de la producción de ácidos linoléicos.

Hemos concedido bastante espacio a los estudios ^{realizados} ~~relacionados~~ sobre la descomposición del aceite de ricino, pero creemos justificada esta extensión, por considerar esencial para interpretar el comportamiento del aceite de cornezuelo la presencia del ácido ricinoleico.

Sin embargo, a pesar de la significación especial que debe corresponder a este ácido, es evidente que no es el único constituyente del aceite de cornezuelo y que los otros ácidos que lo integran, han de tomarse en consideración para explicar el comportamiento conjunto del mismo.

Estos constituyentes principales son los ácidos palmítico, oléico y linoléico, es decir, un ácido saturado y dos no saturados que poseen,

respectivamente, uno ~~de~~ dos enlaces etilénicos.

Por esta razón, tratamos de buscar en la bibliografía los trabajos realizados sobre destilación de aceites que presenten aquellos ácidos en su molécula.

El único trabajo que encontramos en que se realice un tratamiento similar de destilación a vacío, es el de Phalnkar y Bhide (42), que estudian el comportamiento de triestearina y trioleina, químicamente puras, trabajo que une a este interés de similitud el de la presencia del ácido esteárico (asimilable al palmítico) y del oléico.

La revista en que fué publicado (Journal of the University of Bombay) no se recibe en España y a la gentileza del Instituto Británico, debemos el disponer de una fotocopia de aquella publicación.

En el tratamiento de la triestearina -temperatura no excediendo de 410° y presión de 30 mm. de Hg.- no se obtiene residuo y el destilado, que representa un 87% del material de partida, está constituido por áci-

esteárico, 52%, triestearina 22% y estearona ($(C_{17}H_{35})_2CO$), 26 %.

Se produce bastante desprendimiento de acroleína y pequeñas cantidades de anhídrido carbónico.

En la destilación de 87 gramos de trioleína, cuya temperatura se mantiene durante toda la operación en 350-360° para la misma presión de 30 mm., se obtienen 40 gramos de destilado e igual cantidad de residuo.

En el destilado se identifican ácido pelargónico, ácido oléico, trioleína no transformada (sin que se indique la cuantía de estas sustancias) y pequeñas cantidades de hidrocarburos no saturados con trazas de cetonas.

En el residuo, que por sus constantes debe consistir predominantemente de ésteres, se identifican después de la saponificación y separación de los ácidos por el método de Twitchel, los ácidos oléico y sebá-cido, productos polímeros del ácido oleico, y algunos ácidos (masa viscosa oscura) no identificados.

Otros trabajos que se encuentran en la literatura se refieren a la polimerización por el calor de aceites, (con el fin de obtener los llamados aceites "cocidos" y "stand" de aplicación comercial) o la de ésteres sencillos (metílico y etílico principalmente) de los ácidos que integran aquellos.

Citaremos el trabajo de Steger y van Loon (43) que estudia la polimerización del linoleato de etilo, por la razón específica de que el ácido linoleico figura como constituyente del aceite de cornezuelo.

Esta polimerización es realizada calentando este éster durante 15 horas a temperatura de 290° y en atmósfera de carbónico, y aunque sometido a tratamiento diferente del que supone una destilación a vacío, quizás haya que considerar las reacciones que aquí tienen lugar como concurriendo también en los procesos de polimerización que se producen en la destilación de los aceites.

El estudio de los productos polimerizados, demuestra la presencia de algunas sustancias de bajo peso molecular procedentes de descompo-

sición, y sustancias de peso molecular elevado de naturaleza de polímeros.

Se encuentran también al lado de éster etílico no transformado, moléculas cíclicas de este éster que no pueden ser reducidas catalíticamente, y alguna cantidad de linoleato de estilo que posee los dobles enlaces en posición conjugada y que los autores suponen formado por desplazamiento de los dobles enlaces, sugiriendo además que la pequeña cantidad de este producto que aparece finalmente, se debe a su rapidez de polimerización.

Con esta documentación bibliográfica y con la finalidad que dejamos expuesta en la primera parte de esta memoria, comenzamos nosotros el estudio del aceite de cornezuelo.

Dejamos indicado ya, que las primeras observaciones realizadas sobre el comportamiento del aceite de cornezuelo en la destilación a vacío, fueron llevadas a cabo, no sobre el aceite de cornezuelo que se

obtiene en el desengrase ordinario de esta sustancia con éter de petróleo, sino, sobre aceite que retiene el cornezuelo después de esta extracción.

Esta circunstancia nos pareció digna de ser tomada en cuenta, por lo que además de realizar el estudio del aceite de cornezuelo que se obtiene en la extracción industrial, estudiamos también las constantes y el comportamiento de otros aceites, fracciones residuales de la extracción ordinaria, cuya obtención y características describimos en la parte experimental.

A priori, era posible esperar que esta extracción fuese en cierto modo selectiva, y que las constantes de estos aceites, que diferían ya en los caracteres externos, (viscosidad, color, etc.), fuesen lo bastante distintas para esperar un comportamiento diferente. Este estudio, quizás, pensamos, podía darnos alguna luz sobre el problema planteado.

Simultáneamente, estudiamos también el aceite de ricino. Las carac-

terísticas de este glicérido están perfectamente determinadas, pero ya que consideraciones comparativas habían sido el punto de partida de nuestro estudio, este método de trabajo debíamos de llevarle hasta el final.

Empezamos por determinar las principales constantes químicas de los aceites, los ácidos totales y la fracción insaponificable; y en la fase inmediata de nuestro trabajo, realizamos la determinación del contenido de los mismos en ácido ricinoleico, ya que, desde el primer momento, la presencia de este oxiácido entre los constituyentes del aceite de cornezuelo fué considerada por nosotros como fundamental para interpretar el comportamiento del mismo.

El contenido de los aceites en ácidos ricinoleicos, se determina por saponificación de los derivados acetilados de los ácidos totales obtenidos previamente.

Al comparar los valores obtenidos para el índice de OH de los tres aceites y los valores para el contenido de los mismos en ácido ricino-

leico, pudimos observar que no había correspondencia entre aquellas magnitudes, como teóricamente se hacía esperar.

Para mayor claridad en las consideraciones que seguidamente vamos a exponer, sobre la significación que tienen estos valores experimentales y las consecuencias que de ellos es posible deducir, consignamos aquí, en forma esquemática, los resultados de nuestras determinaciones para los índices de OH de los tres aceites de cornezuelo y del aceite de ricino; el contenido de los mismos en ácido ricinoleico, determinado en la forma indicada; y, finalmente, los valores que para el contenido de aquellos glicéridos en este oxiácido, corresponderían teóricamente a los índices de OH hallados:

Aceite	Indice de OH	% de ricinoleico determinado a partir de los derivados destilados	% de ricinoleico calculado a partir del índice de OH.
Aceite industrial	8'05	36'47%	4'27%
Aceite I	31'20	32'83%	16'58%
Aceite II.....	21'70	31'16%	11'53%
Aceite de ricino	165'80	82'18%	88'13%

Como se ve, la cantidad de ácido ricinoleico contenido en cada uno de los aceites, no difiere muy sensiblemente.

Son mucho mayores las diferencias que existen entre los índices de OH correspondientes a cada uno de ellos.

Los valores elevados de esta constante, dependen de la existencia en los aceites de oxiácidos, de mono o diglicéridos, y en algunos casos de la presencia de alcoholes.

Las estearinas que generalmente se encuentran en los aceites, no modifican el valor del índice de OH, porque en su mayor parte se encuentran en forma de ésteres.

De existir en el aceite mono o diglicéridos, o estearinas que tuviesen libre el grupo OH de su función alcohol, al calcular sobre el índice de OH el ácido ricinoleico existente, se cometería un error por exceso, es decir, el valor encontrado por cálculo para el contenido en ricinoleico sería superior al que se halla por acetilación y saponificación subsiguiente de los ácidos, contrariamente a lo que conducen nuestras determinaciones para los aceites de cornezuelo.

Comparando estos resultados con los obtenidos para el aceite de ricino, se observa que en este, el contenido en ácido ricinoleico calculado a partir del índice de oxhidrilo, es superior al que se halla por acetilación de los ácidos libres.

Esta diferencia -que supone también una variación inversa a la

observada en los aceites de cornezuelo- estaría justificada por la formación al ser librados los ácidos y calentados para eliminar el éter utilizado en su extracción, de lactonas y estólidos, formación de lactonas y estólidos que en el aceite de ricino, y debido a su alto contenido en oxiácidos, debe ser tomada en consideración. Benedikt (44) y Gracían y Tous (45).

Este razonamiento, creemos que nos autoriza a deducir la conclusión de que en el aceite de cornezuelo el ácido ricinoleico existente no presente libre en su totalidad el grupo OH de éste, sino que existe alguna unión que bloquea parcialmente el oxhidrilo.

Para el aceite de cornezuelo industrial u ordinario esta unión se extiende a la mayoría del ácido ricinoleico existente en el mismo.

Es evidente además, que la unión que bloquea la función alcohol, se escinde en la saponificación alcalina, lo que permite descubrir en los ácidos liberados por este tratamiento, al ser acetilados ulterior-

mente, todo el grupo OH que corresponde al ácido ricinoleico existente.

Comparemos ahora nuestros resultados con las determinaciones de los distintos investigadores.

Hicimos notar ya, que las discrepancias mayores para los valores que dan para las distintas constantes químicas, se refieren al índice de acetilo.

Matthes y Kürschner (loc. cit.) hacen la suposición, - un poco forzada a nuestro juicio - de que como se trata de un aceite que procede de la actividad biológica de un hongo, el complicado proceso biológico del mismo produzca aceites que contengan, según los casos, cantidades de ricinoleico muy variable.

Copiamos a continuación los valores que se consignan en la monografía de Barger, "Ergot and Ergotism" (46), para los índices de acetilo determinados en el aceite y en los ácidos:

Constante	Baughman y Jamieson	Matthes y Schültz	Dieterle, Dieter y Thiman	Rathje	Mjöen
Indice de acetilo del aceite.....	7'3	60'4	29'12	62'9
Indice de acetilo de los ácidos....	73	77	75'1

Claramente se vé, que para índices de acetilo del aceite que difieren sensiblemente, se encuentran valores de esta constante en los ácidos, que pueden considerarse como concordantes.

No es pues, un distinto contenido en ácido ricinoleico de los aceites el que condiciona los valores dispares del índice de acetilo, sino el hecho de que esta constante no es reflejo del contenido en oxiácido, que presenta bloqueando en mayor o menor extensión, según los casos, su agrupación hidroxílica.

En resumen. Las consecuencias que es posible deducir considerando

críticamente las determinaciones realizadas por los distintos investigadores, vienen también en apoyo de nuestra conclusión.

El hecho de que la unión que bloquea el grupo OH del ácido ricinoleico se escinda en la saponificación alcalina, hace muy probable que se trate de una unión de naturaleza de éster, ya que una unión éter, sería estable a este tratamiento.

Podía tratarse también de una unión oxídica con formación de ciclo, tal como supone Barbot para explicar los productos de escisión pirólica del aceite de ricino. Esta ciclación, explicaría asimismo la elevada actividad óptica que se observa en el aceite.

Pero entre estas dos uniones posibles, habría una diferencia: la unión éster se escindiría en la saponificación alcalina consumiendo álcali para esta escisión, mientras que la unión oxídica se abriría por hidrólisis pero sin consumir álcali para ello.

Era pues muy interesante, hacer la determinación cuantitativa de

glicerina en los aceites de cornexuelo, ya que los valores encontrados para este polialcohol, aparte del valor que en si tienen, por referirse a un importante constituyente del glicérido, nos permitirían saber si efectivamente aquella unión es de naturaleza éster.

En efecto. Es posible, como se sabe, calcular el tanto por ciento de glicerina presente en un glicérido a partir del índice de éster; y, recíprocamente, partiendo de la riqueza en glicerina calcular el valor de aquella constante, valores que para un glicérido normal y con las diferencias admisibles inherentes a los errores del método, deben ser coincidentes.

Si efectivamente, la unión que bloquea el grupo OH del ácido ricinoléico y que se escinde en la saponificación alcalina es de naturaleza éster, parte del álcali se habrá consumido en la rotura de esta unión, y el índice de éster calculado a partir de los valores determinados para la glicerina, debe ser inferior al que se halla por determinación directa.

Y esto es, precisamente, lo que resulta de nuestras determinaciones.

Todavía es posible deducir algunas consecuencias de aspecto cuantitativo al poner en relación, de una parte, los valores de los índices de éster hallados por determinación directa y los calculados a partir del contenido en glicerina; y de otra, los valores obtenidos sobre aquellos aceites para los índices de OH y para los contenidos en ácido ricinoleico, respectivos.

La diferencia que para cada aceite existe entre ambos índices de éster, (hallado directamente y calculado sobre el % de glicerina) corresponde, evidentemente, a una unión de tipo éster, que como tal consume álcali para su escisión y que no es la que liga en el glicérido los grupos OH de la glicerina. La cifra que representan esta diferencia, es claro que expresa también, el número de miligramos consumidos, por gramo de aceite, en la rotura de esta unión.

A partir de los índices de OH de los aceites de cornezuelo, hemos

calculado ya (pag. 37) el ácido ricinoleico existente en los mismos que presenta libre su agrupación hidrofílica, y este valor deducido del ácido ricinoleico total contenido en aquellos glicéridos y que obtuvimos por acetilación de los ácidos totales, nos da el tanto por cien de aquel oxiácido que presenta su grupo OH bloqueado por alguna unión, unión que se rompe en la saponificación realizada para obtener, a partir de los glicéridos, aquellos ácidos.

Se comprende, que partiendo de la cuantía de ácido ricinoleico que tienen su OH bloqueado, es posible calcular los miligramos de KOH que son necesarios para romper esta unión del oxhidrilo ricinoleico.

Los resultados de este cálculo, que nosotros realizamos, los expresaremos también en miligramos de KOH referidos a gramo de aceite, para poder hacer deducciones comparativas.

Esta serie de valores, experimentales y de cálculo, se encuentra resumida en el cuadro siguiente:

	I	II	III	IV
aceite	I.E.hallado directamente	I.E.calcul. sobre % de glicerina	Diferencia entre ambos índice	Mgs. KOH calcul. romper union OH
Aceite industrial	156'13	105'35	50'78	60'58
Aceite I.....	135'25	96'57	38'68	30'57
Aceite II.....	119'34	73'71	45'63	40'75
Aceite ricino....	169'53	179'66	10'13

a primera vista, parecen existir discrepancias muy considerables entre los valores que figuran en las columnas III y IV del cuadro anterior, y valores que, en el último término, representan los resultados conseguidos por distintos caminos experimentales para la cantidad de álcali consumido en la escisión alcalina de la misma unión.

Sin embargo, no debíamos esperar una mejor concordancia entre ambas series de valores, ya que, aparte de los errores que pueden existir

en las otras determinaciones experimentales que sirven de base a este cálculo, especialmente, el índice de éster calculado a partir del contenido en glicerina, tiene en si una exactitud muy restringida. La razón de ello, está en que se obtiene multiplicando un valor experimental -y como tal susceptible de ser afectado de error- por un factor, 18'29, demasiado elevado. Es difícil, por tanto, que exista una exacta correspondencia con el índice de éster, mucho más exacto, que se halla por determinación directa, y es evidente que estos errores vendrán reflejados en los resultados finales.

Es interesante hacer notar que, a pesar de todo, aquellas diferencias (las que existen entre los valores de las columnas III y IV) son inferiores a la diferencia que existe entre los índices de éster (medido y calculado) del aceite de ricino, diferencia esta, que tomando aquel glicérido normal en su estructura como tipo de comparación, puede ser considerada como error de método, dando a esta denominación, no cabe duda, un sentido restringido.

Dentro de estos límites, los cálculos anteriores demuestran la naturaleza éster de la unión que bloquean el grupo OH del ácido ricinoleico.

La demostración de que el grupo oxhidrilo del ácido ricinoleico no se encuentra libre, arroja luz sobre el problema de la elevada actividad óptica del aceite que nos ocupa.

En efecto. Dejamos expuestas en la primera parte de este trabajo las razones que nos hacían disentir de la opinión sustentada por los distintos autores que atribuían, sin más, este elevado poder rotatorio a la presencia del ácido ricinoleico.

La esterificación del ácido que tiene lugar para la formación del glicérido, decíamos, no puede explicar el aumento extraordinario en la destrorrotación porque supone una modificación del radical en lugar muy alejado del centro de asimetría.

La situación del problema cambia completamente si se trata de una

sustitución, que, como nosotros demostramos, ocurre directamente sobre el centro de ~~así~~ ^{así}metría.

La teoría hace esperar, que esta sustitución que tiene lugar sobre el carbono asimétrico, haga variar considerablemente el valor del poder rotatorio.

Para dar mayor autoridad crítica a esta consideración, citamos a continuación el párrafo en que se resume en el Tratado de química orgánica de Grignard (47), y con carácter de regla de aplicación general, la exposición de las relaciones que existen entre la constitución química y el poder rotatorio. Dice así:

"Una sustitución es importante cuando ella tiene lugar directamente sobre el centro de ^{así}metría".

Este es, concretamente, el caso que se presenta en el aceite de cornezuelo, ya que el hecho de que el grupo OH del ácido ricinoleico contenido en aquél glicérido esté bloqueado, supone la unión al C₁₂, cen-

tro de asimetría, de un nuevo radical, unión que debe traducirse en una modificación notoria del poder rotatorio.

En el Journal of Biological Chemistry se encuentra recogido por Levene y colaboradores a partir de 1927 (48) numeroso material experimental de determinaciones realizadas sobre sustancias químicas de constitución estructural muy variada, pruebas experimentales que, en todos los casos, apoyan esta doctrina.

Para tener un argumento experimental sobre la influencia que ejerce una sustitución realizada directamente sobre el centro de asimetría, en este caso concreto de los glicéridos del ácido ricinoleico, medimos nosotros la actividad óptica del aceite de ricino acetilado, que a este fin, obtuvimos por acetilación del aceite de ricino.

Los resultados de nuestras medidas (que describimos en la parte experimental) sobre la actividad óptica del aceite de ricino y del aceite de ricino acetilado, dan para sus poderes rotatorios específicos,

los siguientes valores:

aceite de ricino $[\alpha]_D^{18} = +4'81''$ y aceite de ricino acetilado $[\alpha]_D^{18} = +12'3''$, valores que prueban bien claramente la exaltación del poder rotatorio por una sustitución realizada directamente sobre el carbono asimétrico.

Ahora, se puede dar una interpretación clara al descenso en la actividad óptica que se observa en el aceite de cornezuelo después de la saponificación, y que condujo a Bodendorf y Reichner a investigar la presencia de alguna sustancia extraña.

En la saponificación alcalina que se realiza para obtener los ácidos constitutivos de aquel glicérido, se escinde también la unión que bloquea el grupo OH del ácido ricinoleico, que deberá entonces aparecer con su poder rotatorio normal.

Y esto es lo que a nuestro juicio, se deja deducir aproximadamente, de las determinaciones que sobre la actividad óptica de los ácidos

totales obtenidos del aceite de cornezuelo, realizan Matthes y Schultz.

Esta mezcla de ácidos contiene, según sus estudios, 36% de ácido ricinoleico y presenta una actividad óptica de $[\alpha]_D^{15} = +2.74^\circ$.

Este dato así transcrito en el trabajo de Bodendorf y Reichner, tiene un valor poco concreto. Pero no hemos podido leer el trabajo original y desconocemos el disolvente empleado en esta medida, que por tratarse de una mezcla de ácidos que tiene consistencia sólida y ser realizada la determinación a la temperatura de 15° , indudablemente, tuvo que ser utilizado.

Por otra parte, la presencia de otras sustancias (los ácidos sólidos y los líquidos que no son ricinoleico) exigirán saber si la actividad óptica del ácido ricinoleico es perturbada por aquellas, o si, por el contrario, no actúan sobre la misma y es aplicable la ley de Biot.

Calculando bajo esta hipótesis, el poder rotatorio que debe corresponder a la mezcla de ácidos obtenida por Matthes y Schultz, tomando

como poder rotatorio específico del ácido ricinoleico el valor 6'67^m señalado en el Beilstein (49), [que no difiere mucho del valor medio de los consignados en las International Critical Tables, empleando acetona como disolvente, referencia (17)] resulta para aquella mezcla de ácidos $[\alpha]_D^{18} = +2'40^m$, que encierra una concordancia bastante aceptable con el valor experimental $[\alpha]_D^{18} = +2'74^m$.

Los aceites de cornezuelo estudiados por nosotros, que tienen como ya queda expuesto un contenido no muy distinto en ricinoleico, pero que, por el contrario, difieren mucho en la cuantía en que el grupo OH del mismo se encuentra bloqueado, deberán presentar poderes ópticos distintos. Y así es.

Los resultados de nuestras medidas dan para los tres aceites de cornezuelo los siguientes valores:

Aceite industrial.....	$[\alpha]_D^{18} = + 9' 26''$
Aceite I.....	$[\alpha]_D^{18} = + 3' 97''$
Aceite II.....	$[\alpha]_D^{18} = + 7' 82''$

Obsérvese que los poderes rotatorios específicos de los tres aceites, siguen la ley de variación que cabe esperar: mayor, en los que también es mayor la cantidad de ácido ricinoleico que presenta su agrupación Hidroxílica bloqueada.

Realizamos también las medidas de la actividad óptica de las mezclas de ácidos totales obtenidos de aquellos glicéridos. Los resultados de nuestra medidas son:

Acidos totales del aceite industrial	$[\alpha]_D^{18} = + 2' 57''$
Acidos totales del aceite I.....	$[\alpha]_D^{18} = + 2' 38''$
Acidos totales del aceite II.....	$[\alpha]_D^{18} = + 2' 29''$

que no difieren muy sensiblemente entre sí, como corresponde a sus respectivos contenidos en ácido ricinoleico, tampoco muy diferentes (pag.37

A pesar de la buena concordancia que existe entre los datos experimentales y la hipótesis que nosotros sustentamos, para que nuestro razonamiento fuese completamente correcto, era preciso tener en cuenta otra posibilidad: que la actividad óptica fuese debida a algún constituyente ópticamente activo de la porción insaponificable.

Si fuese así, descendería también el poder óptico despues de la saponificación, ya que en la mezcla de ácidos obtenida no figuraría el constituyente responsable de la elevada actividad y la mezcla de ácidos presentaría entonces el poder rotatorio que corresponde a su contenido en ricinoleico.

Esta hipótesis era a priori poco probable, por no decir imposible.

En primer término, no existe ninguna relación entre la actividad óptica de los aceites de cornezuelo que nosotros estudiamos y su riqueza en ~~la~~ insaponificable; y en segundo término, si algún constituyente de la porción insaponificable fuese el responsable de la actividad ópti

ca del aceite de cornezuelo, este constituyente debería presentar un poder rotatorio elevadísimo, fuera de los límites posibles, para que en la pequeña proporción en que podía existir en el aceite, (2'21% es la fracción insaponificable total del aceite industrial), comunicase al aceite el elevado poder rotatorio que este presenta.

Para eliminar esta remota posibilidad, medimos nosotros la actividad óptica de la porción insaponificable, aun cuando no era nuestro objeto realizar ningún estudio sobre esta fracción.

Santos Ruiz (loc. cit.), encuentra entre las estearinas aisladas de la porción insaponificable, especies químicas que presentan poder rotatorio, que sin embargo para todas ellas es de carácter levogiro.

Nosotros, en una solución clorofórmica de la porción insaponificable total, no pudimos comprobar actividad óptica apreciable, que de existir, es inferior al límite de sensibilidad del aparato que utilizamos.

Queda, pues, a nuestro juicio, con las determinaciones experimentales sobre actividad óptica y las consecuencias que de ellas se deducen teniendo en cuenta la existencia en los aceites de cornezuelo de una unión que esterifica el grupo OH del ácido ricinoleico de los mismos, explicando, de una parte, el elevado poder rotatorio del aceite de cornezuelo, y de otra, el marcado descenso que en aquella actividad óptica se observa en la mezcla de ácidos después de la saponificación alcalina realizada para la obtención de los mismos.

Tratamos, pues, en nuestra inmediata etapa de trabajo, de aclarar el comportamiento del aceite de cornezuelo en la destilación a vacío.

Repetidamente hemos expuesto ya, que el comportamiento en la misma de aquel glicérido, que se separaba del que presenta el aceite de ricino en un compartamiento completamente similar, fué el punto de partida de nuestro trabajo, tratando de inquirir las causas de esta diferencia.

Es natural, por tanto, que antes de proceder a la destilación de nuestros aceites realizásemos la del aceite de ricino, estudiando expe-

rimentalmente la marcha de la misma y fijando las condiciones y modo en que se conduce la destilación, para repetir exactamente este "modus operandi" en las destilaciones posteriores de los aceites de cornezuelo.

En la destilación de 100 gramos de aceite de ricino obtuvimos 53'7 gramos de destilado y 45 gramos de residuo.

Por fraccionamiento del destilado se obtienen 19 gramos de enantol y 10'1 gramos de ácido undecilénico y como residuo de este fraccionamiento 22'7 gramos de un producto viscoso y de aspecto de polímero, muy semejante al residuo de la pirólisis, (parte experimental)

No realizamos ningún estudio sobre la naturaleza química de los residuos de la pirólisis ni de fraccionamiento del destilado, por ser cuestiones que se desvían de nuestro objetivo y que, por otra parte, se encuentran tratadas en la bibliografía. (50), (51) y (52).

Lo realizado bastaba. Estudiamos experimentalmente la marcha de la pirólisis en este caso del aceite de ricino, y ~~xxxx~~ comprobamos, que en

una operación así conducida, los rendimientos en enantol, 19% y ácido undecilénico, 10'1%, son bastante elevados, acercándose a los máximos señalados en la literatura.

Los resultados logrados en la experiencia anterior sobre el aceite de ricino, nos habían afirmado más las diferencias de comportamiento que el ácido ricinoleico presenta en la pirólisis, según que forme parte del aceite de ricino o del aceite de cornezuelo, aún cuando ambas operaciones se conduzcan en forma completamente igual.

Para explicar el porqué de esta diferencia, nosotros disponíamos de los siguientes puntos de partida, teóricos y experimentales, en los que apoyar nuestro razonamiento.

Teóricamente, la hipótesis de Barbot, para explicar los productos de pirólisis del aceite de ricino, supone la existencia de una tautomería β -epoxánica con formación de ciclo.

Y, experimentalmente, nosotros habíamos probado que el grupo OH del

ácido ricinoleico que forma parte del aceite de cornezuelo, se encuentra en su mayor parte bloqueado por una unión de tipo éster, no presentándose libre como lo está en el aceite de ricino.

Con estos puntos de apoyo, he aquí nuestra manera de razonar:

Si el equilibrio de tautomería supuesto por Barbot es responsable de la escisión pirolítica que rinde enantol y ácido undecilénico, este tipo de escisión no puede presentarse cuando el grupo OH del ácido ricinoleico se encuentra bloqueado, ya que entonces el ciclo oxídico no puede realizarse.

En esta línea de razonamiento, era paso obligado probar si en el aceite de ricino cuyo ácido ricinoleico presente el grupo OH bloqueado por una unión de tipo éster, se produce o no, enantol, en una pirólisis realizada en forma exactamente igual.

Elegimos nosotros el derivado acetilado por ser de sencilla preparación, que realizamos por acetilización con anhídrido acético del aceite de ricino.

Debemos señalar que el ácido acético producido en esta acetilación así como el exceso de anhídrido, no son separados previamente a la destilación, pero ambos productos por su baja temperatura de ebullición son fácilmente eliminados del sistema mucho antes de alcanzar la temperatura de escisión pirolítica y sin la intervención alguna, por tanto, en la marcha de la misma.

En la destilación de 100 gramos de aceite de ricino que previamente se habían acetilado, obtuvimos 78 gramos de un residuo polímero que parece de mayor condensación que el correspondiente producto de la destilación del aceite de ricino (45 gramos).

El destilado que importa 37'9 gramos (este número, que incluye el ácido y anhídrido acéticos, no puede ponerse en simple comparación con el correspondiente del aceite de ricino, 53'7 gramos) se somete a una destilación fraccionada y en cada fracción se investiga la presencia del enantol y del ácido undecilénico.

El estudio químico de estas fracciones, que describimos en la

parte experimental no nos ha permitido identificar en el destilado la más mínima cantidad de estos productos.

El residuo de esta rectificación, 15'3 gramos, no fué estudiado por nosotros, en forma completa.

En primer lugar, es evidente que no podía tratarse del enantol y ácido undecilénico; y en segundo lugar, realizada nuestra pirólisis del aceite de ricino acetilado, tuvimos conocimiento de un trabajo de Fleming y Grummit (53), en el que se hace un completo estudio de la descomposición térmica del aceite de ricino acetilado.

Las condiciones en que operan los autores americanos, no son exactamente las que concurren en nuestros ensayos, pero con las diferencias que pueden derivarse de esta diversidad de circunstancias, es evidente que el mecanismo de descomposición ha de ser fundamentalmente el mismo, y semejantes también los resultados logrados.

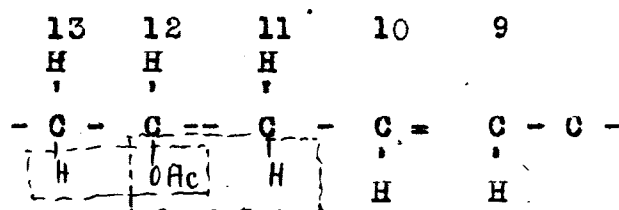
Realizan la pirólisis en atmósferas de nitrógeno y con el agitador inmerso en la masa de reacción. El calentamiento se efectúa con llama

directa de un Mecker hasta la temperatura de 240° y llevando luego rápidamente (5-9 minutos) la masa a la temperatura de descomposición.

Por medidas realizadas a distintas temperaturas, y recogiendo a intervalos de tiempo medidos, la cantidad de producto que destila, estudian la cinética de la reacción y calculan la energía de activación.

En cuanto a la descomposición térmica en sí, sus resultados son los siguientes:

Todo el resto ~~de~~ acetilo salta en la descomposición con uno de los átomos de hidrógeno que ocupa la posición 11 o 13 dando ácido acético, y originando un nuevo doble enlace:



Se produce con bastante extensión el doble enlace que no ocupa la posición conjugada, en contra de lo que teóricamente cabe esperar

teniendo en cuenta la energía de resonancia que estabiliza el sistema conjugado (54).

Sobre el mecanismo de descomposición, suponen que sea el propuesto por Ingold (55) para la descomposición de ésteres y compuestos similares; aunque por la complejidad del sistema no pueden aportar ningún argumento en favor o en contra del mismo.

Se estudian distintas descomposiciones del aceite acetilado variando la temperatura y los tiempos de reacción. Los datos obtenidos muestran que la viscosidad del producto varía considerablemente. Esta propiedad depende de la extensión en que se produce la polimerización térmica. Esta polimerización viene favorecida por largos tiempos de reacción, para una temperatura dada, y por altas temperaturas de reacción.

En todos los casos por ellos estudiados comprueban la existencia de ácidos libres que suponen formados por "cracking", ya que todo el acético no combinado, ha sido destilado.

Comparando estos resultados con los obtenidos por nosotros en la destilación del aceite de ricino acetilado que verificamos, se observa el mismo comportamiento en cuanto al resto acetilo que también salta en el calentamiento, y una diferencia en cuanto a la producción de ácidos que en nuestro caso, es bastante mayor. Es la fracción de 15'3 gramos que no destila en la rectificación que se hace del destilado inicial, como consecuencia de la polimerización térmica que experimentan en el calentamiento que supone esta rectificación.

En la destilación del aceite de ricino que nosotros realizamos, se observa también esta misma producción de ácidos libres. 22'7 gramos importa la fracción residual de la rectificación del destilado, y que en este caso, como en el del aceite de ricino acetilado, no destila a causa de la polimerización térmica sufrida. Ambas fracciones residuales, responden en efecto, en un estudio inicial de ensayos químicos a las características que corresponden a un producto polímero de ácidos grasos.

También Barbot encuentra en el residuo del fraccionamiento, ácidos libres, que representan aproximadamente 14%, referido al peso de aceite pirolizado.

La mayor producción de ácidos libres que se observa en nuestras experiencias (tanto en el aceite de ricino, como en el de ricino acétilado), depende evidentemente de las condiciones térmicas en que verificamos la pirólisis.

Recordemos aquí, también, los datos que conseguimos en la pag.31 sobre los resultados logrados por Phalnikar y Bhide en la destilación de triestearina y trioleína, glicéridos ambos, que aunque no contienen en su molécula ácido ricinoleico, producen también en la destilación, ácidos libres.

Nos interesaba hacer destacar el caracter general de esta producción de ácidos en la destilación de los distintos glicéridos, para poner en relación estos resultados con los que se obtienen en la destilación

de los aceites de cornezuelo, que producen también, con bastante extensión, la misma liberación de ácidos.

Bodendorf y Reichner al final de su trabajo, repetidamente citado, dicen a este respecto:

"El agua formada (se refieren al agua que debió formarse en la descomposición del ácido ricinoleico que ha desaparecido en la destilación) no basta para saponificar el 45% del aceite, y debemos admitir que junto a éste, (saponificación), debemos estar en presencia de otro tipo de descomposición".

Este tipo de descomposición, a nuestro juicio, es el mismo para todos los glicéridos y responde al mecanismo general de descomposición de ésteres que ya Krafft estableció en el año 1883 (56), y que mas recientemente y con los puntos de vista de la moderna Orgánica, ha sido objeto de estudio por otros autores (57) y (58).

Veamos ahora, finalmente, los resultados de nuestras destilacio-

nes de dos aceites de cornezuelo que presentan muy distintos índices de OH, y los del estudio de los productos destilado y residuo, que se obtienen en ambas.

Para mayor claridad, resumimos aquí los resultados de nuestras determinaciones en la parte que consideramos fundamental para la interpretación de la marcha de las destilaciones, y determinaciones que en su totalidad se encuentran descriptas en la parte experimental.

ACEITE INDUSTRIAL

Índice de OH..... 8'05

% de ricinoleico en el aceite..36'47

Riconoleico que presenta su grupo OH libre..... 4'27%

Ricinoleico que tiene su grupo HO bloqueado por una unión de tipo éster..... 32'20%

DESTILADO

(42%)

Indice de acidez.....	187'96
Indice de saponificación.....	190'35
Indice de éster.....	2'39
Indice de iodo.....	63,17
% de ricinoleico.....	14,46

RESIDUO

(51%)

Indice de acidez.....	10'89
Indice de saponificación.....	152'56
Indice de éster.....	141'67
Indice de iodo.....	73'16
Ácidos totales.....	86'80%
Porción insaponificable.....	8'31 %
Riqueza en ricinoleico de los ácidos totales.....	12'63%

Comportamiento del ricinoleico en la destilación.

El destilado contiene 14'46 % de ricinoleico que representa, referido al aceite destilado..... 6'07 %

El residuo con 86'80 de ácidos que contienen 12'63% de ricinoleico, representa, referido al aceite destilado..... 5'67 %

Total ricinoleico existente al final..... 11'74 %
Total ricinoleico descompuesto en la destilación..... 24'73 %

ACEITE I

Indice de OH	31'20
% de ricinoleico en el aceite.....	32'83
Ricinoleico que presenta su grupo OH libre.....	16'58 %
Ricinoleico que tiene su grupo OH bloqueado por unión de tipo éster.....	16'25 %

DESTILADO

(39 %)	Indice de acidez.....	187'90
	Indice de saponificación.....	197'80
	Indice de éster.....	9'90
	Indice de iodo.....	78'86
	% de ricinoleico.....	22'63

Residuo

(58 %)	Indice de acidez.....	17'95
	Indice de saponificación.....	168'38
	Indice de éster.....	150'47
	Indice de iodo.....	87'40
	Acidos totales.....	87'06 %
	Porción ins aponificable.....	8'12 %
	Riqueza en en ricinoleico de los ácidos totales.....	21'34 %

Comportamiento del ricinoleico en la destilación

El destilado contiene 22'63 % de ricinoleico que
representa, referido al aceite destilado 8'82 %

El residuo 87'06 que contienen 21'38 % de ricino-
leico, que referido al total, representa..... 11'02 %

Total ricinoleico existente al final..... 19'85%

Total ricinoleico descompuesto en la destilación 12'99 %

La naturaleza complicada de los procesos de reacción que a la alta temperatura en que se opera es una superposición de distintos mecanismos (59), pone una justa limitación a la interpretación de los resultados, pero con este espíritu de limitación, creemos que existe una buena concordancia entre los resultados experimentales y los que teóricamente cabe esperar.

En ambos aceites, como ponen de relieve las constantes que anteriormente consignamos, el destilado está constituido casi exclusivamente por ácidos; y el residuo de la destilación por glicéridos no descom-

puestos, con pequeña proporción de ácidos libres.

La elevada proporción de la fracción insaponificable de ambos residuos -bastante mayor que las respectivas de los aceites primitivos - es debida a algunos productos, polímeros elevados, que pasan a esta fracción.

Las mayores diferencias entre ambos aceites se encuentran en cuanto al comportamiento del ácido ricinoleico, como debe corresponder a la muy distinta extensión que tiene en los mismos la unión éster que bloquea el grupo OH de este oxiácido.

En el aceite industrial en el que es mayor la cantidad de ácido ricinoleico que presenta su agrupación hidroxílica bloqueada, es también mayor la cantidad de este oxiácido que se descompone. El tipo de descomposición debe ser el mismo que en el caso del aceite de ricino acetilado, saltando el ácido unido al grupo OH y originando una doble enlace. Como consecuencia de esta producción bastante extensa de dobles enlaces

el producto residuo es para este aceite, mucho más polimerizado que para el aceite I. La elevada polimerización viene reflejada en primer lugar por su estado físico de condensación, y en segundo lugar por el índice de iodo, comparativamente más bajo.

La cantidad de ricinoleico que existe en los destilados es mayor en el aceite I que en el aceite industrial. Así debe ser: al descomponerse en menor proporción el ácido ricinoleico, debe aumentar paralelamente la cantidad de este ácido que destila.

Las cifras que dan el ácido ricinoleico existente al final, indican que parte del ácido que presentaba su grupo OH bloqueado no se ha descompuesto.

¿Por qué todo el ácido ricinoleico bloqueado no se ha descompuesto, siguiendo el mismo mecanismo de descomposición?

Este mecanismo exige, además de esta condición de estructura, (el ácido que esterifica el grupo OH), una condición energética: es preci-

so que el sistema alcance temperatura suficiente para que tal desdoblamiento se produzca.

Y es esta condición energética, la que ^{no} se cumple cuando el sistema ha producido en bastante cantidad ácidos con dobles enlaces.

Estos ácidos dan lugar a fenómenos de polimerización en los que se emplea el calor comunicado al sistema, sin que se alcance la temperatura necesaria para la escisión.

Este hecho es también señalado por Barbot en el estudio de la destilación del aceite de ricino, y estas sustancias susceptibles de polimerización, que Barbot denomina "diluyentes térmicos", son causa de que los rendimientos en enantol y ácido undecilénico se disminuyan muy considerablemente, cuando se realiza una pirólisis en aparato que haya sido utilizado en una precedente destilación.

Y aunque se trata de una escisión distinta, el hecho es fundamentalmente el mismo: no es posible alcanzar por efecto de presencia de

otras sustancias, la temperatura necesaria para la escisión.

En los destilados no es posible indentificar el enantol, y las constantes de los ácidos, que previamente son separados en sólidos y líquidos por el método de Twitchel, excluye también la presencia del ácido undecilénico.

Las características de estos ácidos son las siguientes:

ACEITE INDUSTRIAL

<u>Acidos sólidos</u> (43'14%)	Indice de neutralización...	216'34
	Punto de fusión.....	59-60°
<u>Acidos líquidos</u> (55'83 %)	Indice de neutralización...	170'77
	Indice de iodo.....	85'69
	% de ricinoleico.....	26'24

ACEITE I

<u>Acidos sólidos</u> (38'85 %)	Indice de neutralización...	207'90
	Punto de fusión.....	58-59°

<u>Acidos líquidos</u>	Indice de neutralización.....	165'93
(60'76 %)	Indice de iodo.....	107'43
	% de ricinoleico.....	35'50

No hemos realizado un completo estudio de ambas fracciones de ácidos, porque lo realizado bastaba para aclarar nuestro problema.

Las constantes precedentes, sin embargo, ponen de relieve que los ácidos sólidos están constituidos casi exclusivamente por palmítico y en los líquidos predominan los ácidos ricinoleico y oléico, es decir, los ácidos constitutivos del glicerido.

El mayor porcentaje de ácidos sólidos del aceite industrial, es consecuencia inmediata de la menor cantidad de ricinoleico que destila por las razones que ya anteriormente comentábamos.

El índice de iodo bastante elevado que presentan los ácidos líquidos del Aceite I, estaría justificado por la destilación en pequeña cantidad de algún ácido con dos dobles enlaces, (ácido linoleico que se produce en la descomposición del ricinoleico).

Finalmente, y en relación con los resultados nuestros, debemos mencionar los estudios que sobre algunos aceites vegetales realizan Raymond Delaby y R. Charonnat (60). Estos autores queriendo aportar una prueba definitiva en favor de la discutida existencia en los mismos del ácido ricinoleico, realizan la pirólisis de aquellos aceites en análogas condiciones en las que el aceite de ricino da enantol y ácido undecilénico.

El hecho de que estas sustancias no se encuentran en los productos destilados, les hace concluir la inexistencia del ácido ricinoleico entre los ácidos constitutivos de aquellos glicéridos.

En el aceite de cornezuelo existe ácido ricinoleico, pero no se produce enantol y undecilénico como consecuencia de la unión éster que esterifica el grupo OH del mismo.

Por tanto, no puede establecerse la relación de dependencia que establecen los autores citados, y el hecho de que no se produzca enantol y ácido undecilénico, no autoriza a concluir la inexistencia del ácido ricinoleico.

P A R T E E X P E R I M E N T A L

=====

Procedencia de los aceites estudiados

Son tres los aceites estudiados por nosotros. Todos ellos proceden de cornezuelo gallego y nos fueron facilitados por el Laboratorio Químico "Miguel Servet" de Vigo, al que expresamos nuestro agradecimiento.

Aceite que se obtiene por extracción con éter de petróleo en la forma industrial y cuyo disolvente se elimina, también en la industria, por calefacción.

Otro aceite, representa el retenido por el cornezuelo después de ser extraído con éter de petróleo en la forma habitual, extracción que se repite, teniendo en cuenta la observación de que el tratamiento ordinario verifica un desengrase incompleto.

Y finalmente, el tercer aceite estudiado, representa la porción residual retenida por el cornezuelo, aún después de ser extraído dos veces con eter de petróleo.

Las trazas de disolvente que pudieran ser retenidas, tratamos de eliminarlas en los tres aceites, calentando estos prolongadamente a vacío y calentando con baño de agua cuya temperatura no se dejó pasar de los 70°, para evitar posibles alteraciones.

Los caracteres organolépticos de estos aceites, que en lo sucesivo y en gracia a la brevedad, designaremos por: Aceite industrial, aceite I y Aceite II, son los siguientes:

Aceite industrial: Es un aceite de color rojo-pardo oscuro, que presenta fluorescencia gris verdosa. Conserva aún después del tratamiento reseñado olor a éter de petróleo y el olor característico, "sui generis", del cornezuelo, que resulta difícil equiparar al de otra especie química.

Aceite I: Aceite más viscoso que el anterior, color más pardo y fluorescencia menos marcada. Deposita algún residuo sólido que ^{se} separó por filtración.

En el tratamiento a vacío para eliminar las trazas de disolvente, manifiesta fuerte tendencia a formar espuma, tendencia que disminuye (disminución de la tensión superficial con la temperatura) al elevar la temperatura.

Aceite II: Color rojizo, viscosidad intermedia entre los aceites industrial y I y fluorescencia apenas perceptible. La tendencia a formar espuma en la calefacción a vacío, es también, muy poco acusada.

Todos los aceites, después de este tratamiento previo, se conservan en atmósferas de carbónico y fuera de la acción de la luz.

Los aceites I y II separan por la acción del tiempo porciones sólidas, separación que en el aceite II es mucho más considerable y característica: cuerpo sólido, amarillo, que tiene todo el aspecto del colo-

- 81 -

rante del aceite de cornezuelo

El aceite de ricino que simultáneamente fué estudiado por nosotros, es el de venta farmacéutica, y por lo demás, de muy buen aspecto en cuanto a su pureza y estado de conservación.

- C O N S T A N T E S Q U I M I C A S - -----

Indice de acidez.

La técnica seguida para la determinación de esta constante, es la habitual.

De 5 a 10 gramos de sustancia se disuelven en 30 c.c. de una mezcla alcohol-éter, previamente neutralizada, valorando después con KOH N/10.

El indicador generalmente utilizado para esta valoración es la fenolftaleína. El color de nuestros aceites hace poco apropiado este indicador, con el que se dificulta mucho la observación del punto final.

Por esta razón, empleamos como indicador azul alcalino 6-B en solución alcohólica al 2%, indicador que aún con carácter general, había sido aconsejado ya para esta determinación por De Negri y Farbis.

Los valores obtenidos para los cuatro aceites, se consignan en el cuadro adjunto, y representan los miligramos de KOH necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres contenidos en un gramo de sustancia.

Aceite	Peso de aceite	KOH N/10 consumida	Indice de acides	Valor Medio
Aceite industrial	6'1016	6'29	5'79	5'87
	6'6920	7'10	5'95	
Aceite I	7'937 ₁	74'55	52'70	52'50
	7'642 ₄	71'25	52'30	
Aceite II	6'907 ₄	80'50	65'40	65'49
	8'641 ₂	101'02	65'58	
Aceite de ricino	6'872 ₉	10'25	8'36	8'37
	6'353 ₇	9'50	8'38	

Indice de saponificación

El índice de saponificación representa, como se sabe, los miligramos de KOH necesarios para saponificar totalmente un gramo de grasa.

Se determinó en la forma utilizada generalmente, que fundamentalmente es igual al antiguo procedimiento de Kottstorfer (61)

De 1 a 2 gramos de aceite, se saponifican con 25 c.c. de KOH alcohólica aproximadamente N/2, calentando a reflujo durante media hora en baño de maría y agitando frecuentemente, para asegurar una total saponificación.

El exceso de álcali se valora con ClH N/2, utilizando como indicador el mismo azul alcalino 6-B. A continuación se realiza ensayo en blanco en idénticas condiciones.

aceite	Pesode aceite	KOH N/2 con sumida	Indice de sa ponificacion	Valor medio
aceite industrial	1'528 ₈	8'81	161'50	162'00
	1'666 ₂	9'67	162'50	
aceite I	1'732 ₈	11'64	188'20	187'75
	1'673 ₃	11'19	187'30	
aceite II	1'880 ₀	12'38	184'40	184'90
	1'650 ₆	11'19	185'50	
aceite de ricino	1'777 ₂	11'31	178'20	177'90
	1,681 ₇	10'66	177,60	

Índice de éster

Este índice, que representa los miligramos de KOH necesarios para saponificar los ésteres contenidos en un gramo de grasa, se obtiene por diferencia entre los índice de saponificación y de acidez.

Los valores que corresponden a nuestros aceites, se resumen a continuación.

Aceite industrial.....	156'13
Aceite I.....	135'25
Aceite II	119'34
Aceite de ricino.....	169'53

Índice de iodo

Son numerosos los métodos propuestos para la determinación de esta constante, que mide la no saturación de los aceites y grasas, y que se reputa como fundamental para el estudio de las mismas.

Los métodos clásicos Hübl y Wijs, tan preconizados en otros tiem-

pos han sido en la actualidad sustituidos por otros. Entre ellos merecen la predilección de los investigadores los métodos de ~~Hanus~~ Hanus y Kauffmann (62) y (63).

Aparte de los comentarios favorables que en publicaciones de distintos autores hemos podido recoger sobre los valores hallados por estos métodos, dos trabajos críticos, Montequi (64) y M.M. Volmar y Wagner (65); en los que se hace un estudio comparativo de las distintas técnicas, colocan estos dos métodos entre los más sencillos, de aplicación más general y exacta, y de una técnica (tanto por los reactivos utilizados, como por el modo operatorio), de fácil y cómoda realización.

El método de Hanus, que nosotros elegimos para nuestras determinaciones, fué modificado por Morris y Buswel (66), de manera parecida a como lo hicieron Hoffman y Green (67) con el método Wijs, con lo que se reduce sensiblemente el tiempo necesario para la adición del halógeno.

Sin embargo, este método corregido daba para el aceite de ricino

valores que diferían en 6-7 unidades de los hallados por el método Hanus "standard".

Por esta razón, no creímos oportuno utilizar la modificación de Morris y Buswell, aprovechando la acción catalítica del acetato de mercurio.

Posteriormente, y comenzadas ya nuestras determinaciones leímos la publicación de Richard Rosenbusch y Ronald Parker (68), en las que comprobado que los valores anómalos son debidos a reacciones laterales en las que interviene el grupo OH y que son favorecidas por la acción del catalizador, estudian las cantidades de este que pueden ser utilizadas para que, catalizando la adición del halógeno, no actúen en el sentido de favorecer las reacciones laterales, fuentes de error.

Obtenidos ya algunos valores por el método de Hanus, no ensayamos la modificación al método propuesta por Morris y Buswell y perfeccionada para el caso concreto en que los glicéridos contengan ácido rici-

moleico, por Rosenbusch y Parker. Sin embargo, creemos valiosa esta modificación por la economía de tiempo que supone el reducir el periodo de adición del halógeno a 3-5 minutos.

Técnica.- La cantidad de aceite exactamente pesada, se coloca en un matraz de tapón esmerilado de 250 c.c., se disuelven en 10 c.c. de cloroformo y se añaden 25 c.c. del reactivo Hanus, imprimiendo al matraz frecuentes giros. Se deja estar 45 minutos, al cabo de los cuales se añaden 15 c.c. de solución al 10% de IK y 50 c.c. de agua destilada, valorando con tiosulfato sódico 0'1 N. hasta coloración amarilla clara. Al final en presencia de engrudo de almidón, se añade gota a gota el tiosulfato sacudiendo despues de cada adición, hasta conseguir el viraje final persistente.

Simultáneamente, realizamos ensayo en blanco en idénticas condiciones.

El reactivo Hanus/^{fué} preparado, colocando en un matraz 13 gramos de

has 89-91 dep. de la 10/

1-2 gramos de aceite se colocan en un matraz de acetilación con 4 c.c. ^{acético} de anhídrido y 15 c.c. de xilol, hirviendo la mezcla con llama pequeña durante una hora. Al cabo de este tiempo se destila el xilol en el mismo matraz de acetilaciones, se añade un poco más de xilol y se vuelve a destilar, y así se repite la operación hasta que el producto destilado agitado con agua no enrojezca el tornasol. Bastan por lo general de cuatro a cinco lavados.

Efectuado el arrastre del anhídrido sobrante se determina el índice de saponificación del producto acetilado, y restando de este valor el propio del aceite, se tiene el índice de hidroxilo.

He aquí los resultados obtenidos:

aceite	aceite pesado	KOH N/2 consum.	Indice saponif. acetilados	Valor Medio	Indice de SH
Aceite industrial	1'646 ₅ 2'224 ₉	9'96 13'56	169'40 170'40	170'05	8'05
Aceite I.....	1'342 ₀ 1'420 ₃	10'47 11'06	219'20 218'70	218'95	31'20
Aceite II.....	1'794 ₂ 1'601 ₇	13'19 11'86	205'84 207'36	206'60	21'70
Aceite ricino....	1'906 ₃ 1'869 ₉	23'43 22'92	344'25 345'15	343'70	165'80

Residuo insaponificable.

Son diversos los métodos propuestos para la determinación del residuo insaponificable de los aceites, que si bien son semejantes en el modo de realizar la saponificación, difieren en el disolvente utilizado para la extracción.

Los métodos que emplean como disolvente el éter de petróleo, Schicht y Halpern (78) entre otros, son, reemplazados, cada día con mayor extensión, por los que utilizan éter etílico como disolvente.

Algunos trabajos que estudian comparativamente las ventajas e inconvenientes que se derivan del empleo de ambos disolventes, Friedler (79) y Cox y Evers (80), señalan la superioridad del éter etílico. Esta superioridad está implícitamente reconocida en el hecho de haber sido adoptado este disolvente, por la Comisión Internacional para el estudio de las grasas en 1938 (81) y por la Comisión italiana para unificar las normas analíticas de los aceites en 1942 (82).

El documentado trabajo de Santos Ruis y N. J. ^{Ernst} (83) en el que se hace un estudio comparativo de las distintas técnicas propuestas y se fijan las condiciones en que se debe operar para obtener resultados exactos, atendiendo a conseguir el empleo de las menores cantidades de sustancia, compatibles con aquella condición, señala una vez más, la

supremacía del método en el que se utiliza éter etílico como líquido extractor.

Del trabajo que comentamos, tomamos el modo operatorio que aplicamos al estudio de nuestros aceites y que a continuación se transcribe:

"Tómese una cantidad de aceite entre 4 y 5 gramos. Saponifíquese con KOH alcohólica N. o N/2 (cantidad calculada con arreglo al índice de saponificación) durante una hora. Dilúyase con doble volumen de agua y extraigase con éter cuatro veces en las siguientes proporciones: 100, 50, 30 y 30 c.c. Lávese el disolvente con KOH N/2 una vez y con agua hasta que no de reacción con ~~la~~ fenolftaleína y desequese con sulfato sódico. Destílese ^{anhídrido} y ^{el éter} evapórense las últimas porciones a vacío, hasta peso constante".

Los valores encontrados para el residuo insaponificable en nuestros aceites, se consignan en la siguiente tabla:

Aceite	Aceite pesado	Peso del residuo	% de insaponifi- cable.	valor medio
Aceite industrial	4'168 ₇ 4'412 ₄	0'092 ₅ 0'097 ₈	2'21 2'21	2'21
Aceite I.....	4'691 ₂ 4'299 ₀	0'152 ₃ 0'155 ₆	3'24 3'61	3'43
Aceite II.....	4'588 ₆ 4'776 ₇	0'189 ₂ 0'183 ₂	4'12 3'83	3'97
Aceite de ricino	4'143 ₈ 4'042 ₈	0'100 ₅ 0'100 ₀	2'42 2'47	2'44

Ácidos grasos totales.

En la solución de jabón que procede de la determinación del residuo insaponificable, se lleva a cabo la cuantitativa de ácidos, habiendo previamente incorporado a aquellos líquidos los del lavado de los extractos etéreos con KOH acuosa N/2, (vease anteriormente)

Se evapora en una cápsula sobre baño de maría hasta la expulsión del alcohol y el éter. El resto acuoso se pasa cuantitativamente a una am-

polla de decantación y la cápsula se lava con agua, aguas de lavado, que se pasan también a la ampolla de decantación.

Se acidula con ácido sulfúrico 2 N. hasta reacción ácida al rojo Congo, y se extrae con éter, 100, 50, 50 y 30 c.c.

Los extractos etéreos se lavan dos veces con agua y se sacan con sulfato sódico anhidrido, dejándolos doce horas en contacto con esta sustancia.

Finalmente se filtra por un filtro seco, lavando el sulfato sódico y el filtro ~~0.40~~ con un poco de éter, recogiendo el filtrado en un matraz tarado y destilando el éter, al final con vacío. Agotado el éter se sigue calentando durante una hora a baño de maría, se deja enfriar y se pesa.

Los números obtenidos para el contenido en ácidos totales son:

A c e i t e	Aceite pesado	Peso del residuo	% de ácidos	Valor medio.
Aceite industrial...	4'168 ₇ 4'412 ₄	3'302 ₄ 3'546 ₇	79'22 80'38	79'80
Aceite I.....	4'691 ₂ 4'299 ₀	4'029 ₃ 3'736 ₀	85'89 86'91	86'40
Aceite II.....	4'588 ₆ 4'776 ₇	3'743 ₉ 3'944 ₀	81'59 82'57	82'08
Aceite de ricino....	4'842 ₈ 4'042 ₈	3'688 ₇ 3'608 ₆	89'02 89'26	89'14

Determinación cuantitativa del ácido ricinoleico contenido en los ácidos totales.

Esta determinación cuantitativa, como ya queda consignado, fué realizada también en el trabajo de Bodendorf y Reichner, y es natural que siguiésemos su método de trabajo, que además consideramos correcto.

Los ácidos grasos totales obtenidos, se hierven durante una hora a llama suave con un exceso de anhídrido acético. Se descompone el exceso de anhídrido por ebullición con agua durante una hora a baño de maría y luego se extraen con éter. Los extractos etéreos, se lavan con agua hasta que las aguas de lavado no den reacción frente al naranjado de metilo, se seca con sulfato sódico anhidro y se destila el éter a vacío, continuando la calefacción sobre baño de maría después de agotado el éter, para asegurar la eliminación de las trazas de este disolvente que pudieran ser retenidas.

Una cantidad exactamente pesada de los derivados acetilados, se neutraliza con KOH N/2 ^{frente} a azul alcalino 6-B (el empleo de fenolftaleína como indicador en esta valoración, que reseñan los autores alemanes, dificulta extraordinariamente la observación del punto final), enfriando exteriormente con hielo.

Se añaden después 25 c.c. de KOH alcohólica N/2 calentando a re-

- 100 -

flujo sobre baño de maría, durante media hora y valorando a continuación el exceso de álcali, con ClH N/2.

De la cantidad de álcali consumida en la saponificación de los derivados acetilados, se calcula el contenido en ricinoleico.

La tabla de valores adjunta, resume las determinaciones llevadas a cabo sobre los cuatro aceites, objeto de nuestro estudio:

A c e i t e	Acetilados pesados	KOH N/2 consu- mida en la sapo- nificación	% de ricino leico en aci dos	Valor medio
Aceite industrial..	2'006 ₀ 1'955 ₀	6'76 6'86	45'90 45'50	45'70
Aceite I.....	1'787 ₃ 2'146 ₀	4'26 5'55	37'46 38'56	38'01
Aceite II	1'901 ₀ 1'562 ₁	4'83 4'04	40'01 40'78	40'39
Aceite de ricino...	1'958 ₇ 2'442 ₃	10'76 13'31	92'59 91'81	92'20

Determinación cuantitativa de glicerina

Son muy numerosos los métodos propuestos para la determinación cuantitativa de glicerina. Entre ellos, dos bien distintos en su fundamento, el de oxidación con bicromato potásico y ácido sulfúrico, y el de acetilación, son los recomendados por la Comisión Internacional en 1911 (84) para la determinación de glicerina en las glicerinas brutas.

Estos mismos métodos son también los preferidos en la literatura química para la determinación en grasas y aceites, ya que los de extracción (85) no parecen haber adquirido carta de naturaleza; y los gravimétricos, como el de Zeisel-Fanto (86), aparecen un poco preteridos en favor de aquellos que, por volumétricos, son de más sencilla realización.

Comenzamos nosotros por ensayar sobre el aceite de ricino, el método de la triacetina, siguiendo la técnica descrita por Lewkowitsch (87).

iodo previamente triturado y 60 gramos de acético glacial. Se adicionan después 8 gramos de bromo y se agita suavemente durante algunos minutos hasta que el iodo se haya disuelto, completando luego el volumen a 1000 c.c.

Los valores hallados en estas determinaciones y calculados por medio de la fórmula: $\text{Indice} = \frac{a - b}{p} \cdot 1'27$, (a y b centímetros cúbicos de tiosulfato 0'1 N. gastados en los ensayos en blanco y fundamental, respectivamente; y p. gramos de aceite pesado). se resumen en la tabla que sigue

Aceite	Aceite pesado	Tiosulfato N/10	Indice de iodo	Valor medio
Industrial.....	0'374 ₄	20'89	70'80	70'51
	0'410 ₇	22'71	70'22	
Aceite I.....	0'318 ₁	21'92	87'51	87'08
	0'356 ₅	24'32	86'65	
Aceite II.....	0'387 ₃	25'37	83'25	83'02
	0'316 ₃	20'60	82'80	
Aceite de ricino..	0'406 ₈	26'35	82'28	82'70
	0'347 ₁	22'71	83'12	

Índice de hidroxilo.

Según opinión de Otero Aenlle (69), opinión que desde luego compartimos, los métodos que en la actualidad son preferentemente utilizados para la determinación del índice de acétilo, aventajan en sencillez a los clásicos.

Estos últimos, tales como los de filtración: método internacional (70) y el de Leukowitsch modificado (71); de destilación en corriente de vapor (72) y de Freudenberg (73), han sido ampliamente comentados en trabajos españoles: Santos Ruiz y Sanz Muñoz (74) y Taufel, Thaler y Mingo (75); y en todas estas técnicas se verifican la separación del producto acetilado.

En los de André (76) y Verley y Bölsing (77), modernamente preferidos, no se verifica esta separación y los miligramos de KOH consumidos vienen referidos a la cantidad de grasa inicialmente pesada.

Por eso, esta constante así determinada, llamada índice de hidroxí-

lo, aunque tiene para el químico la misma significación que el clásico de acetilo, viene expresado por un número distinto, un poco más elevado.

En el referido trabajo, Otero estudia la exactitud de los dos métodos ultimamente citados y concluye que la sencillez de los mismos que no perjudica su exactitud, les hace muy aconsejables para la determinación de esta importante constante química.

El método de André fué el elegido por nosotros ya que el de Verley y Bölsing requiere el empleo de piridina y eran escasas nuestras disponibilidades de este reactivo.

El fundamento del método consiste en verificar la acetilación con anhídrido acético y xilol, aprovechando después para separar el exceso de anhídrido la circunstancia de formar éste con el xilol una mezcla azeotrópica.

El modo operatorio (Otero, loc. cit.), pag. 38) es el siguiente:

Sin embargo, obtuvimos siempre números bajos. Bajos, con respecto al valor consignado en la literatura para este glicérido, y bajos también, con respecto al índice de éster que hallamos por determinación directa sobre el aceite.

Repeticiones meticulosas de la determinación, conducían siempre a este error por defecto, que hubimos de considerar como sistemático, y que hacían inadmisibles esta técnica de trabajo.

En el método operatorio descrito por Lewkowitsch existe una operación que, a nuestro juicio, debe producir pérdidas de glicerina. Es aquella en que, después de separar los ácidos liberados en la saponificación de la grasa y neutralizar los líquidos con carbonato bórico, se concentra estos sobre baño de maría hasta que se ha evaporado la mayor parte del agua. (pag. 653)

Existe un trabajo crítico de Tortelli y Ceccherelli (88), en el que se hace un estudio de la exactitud de este método y en el que se

llega también a la conclusión de que los valores de glicerina obtenidos por el mismo, van afectados de un error por defecto.

No hemos podido leer el trabajo original y solo conocemos su contenido a través de exposiciones fragmentarias recogidas en algunas publicaciones. De ellas se deduce que estos autores italianos estudian minuciosamente las causas de error del método de la triacetina y entre estas no parece estar señalada la apuntada por nosotros; pero sin leer su memoria debemos abstenernos de hacer más consideraciones sobre el método, que por otra parte, escapan a nuestro objetivo de momento.

Desechado por las razones expuestas el método de la triacetina, ensayamos el de oxidación con bicromato potásico.

Este último ha sido también estudiado por Tortelli y Ceccherelli (loc. cit.) quienes defienden la exactitud del mismo, exactitud que ellos comprueban en condiciones de concentración extremas.

El fundamento del método consiste en la oxidación total de la gli-

cerina en medio ácido por el dicromato potásico, valorando después yodométricamente el exceso de oxidante.

La técnica operativa tomada del libro de Klein "Handbuch der Pflanzanalyse" (89), se transcribe a continuación.

"Alrededor de 10 gramos de grasa, exactamente pesados, se saponifican en la forma habitual. Los jabones se disuelven en unos 250 c.c. de agua caliente y se descomponen con ácido sulfúrico; después de dejar enfriar se decantan las aguas glicerinosas y los ácidos grasos se filtran por un filtro humedecido. Los ácidos grasos se saponifican una vez más y después los jabones se descomponen en la misma forma. Las aguas de glicerina se filtran por el filtro ya utilizado. Después se lavan los ácidos grasos con agua y se unen los filtrados.

Si es necesaria, se realiza una nueva filtración y se trasladan cuantitativamente los líquidos a un matraz aforado de 250 c.c. Se neutraliza cuidadosamente con lejía potásica y se purifica por adición de

una suspensión de carbonato de plata recientemente preparada (140 c.c. de solución al 0'4% de nitrato de plata se precipitan con solución N. de carbonato sódico, el precipitado se lava dos o tres veces con agua y se decanta).

La mezcla de líquidos con el carbonato de plata adicionado, se agita repetidamente y después de diez minutos se precipita cuidadosamente con solución de acetato de plomo (10 gramos de óxido de plomo se hierven durante una hora con 100 c.c. de solución al 10% de acetato de plomo se deja enfriar y se filtra). Si el precipitado se ha depositado no debe enturbiarse por adición de mas solución de plomo, en caso contrario debe añadirse mas plomo. Por lo general bastan ya 5 c.c.

La mezcla se completará hasta los 250 c.c. y después de agitar fuertemente se deja reposar hasta que el líquido superior está clarificado. La solución se filtra por un filtro seco y resistente. Las primeras porciones del filtrado generalmente se desprecian.

25 c.c. del filtrado claro se ponen por medio de una pipeta en un Erlenmeyer de 300 c.c., previamente limpio con mezcla crómica, y para la precipitación total del exceso de plomo se adicionan unas gotas de ácido sulfúrico. Este ácido sulfúrico que también se necesita para el proceso de oxidación debe tener un peso específico de 1'23 y se obtiene mezclando 315 gr. de ácido sulfúrico concentrado con 684 gr. de agua.

El líquido utilizado para la oxidación de la glicerina, se prepara en la siguiente forma: 75 gramos de dicromato potásico puro para análisis secado a 110-120°, se disuelven en poca agua y se añaden lentamente 150 c.c. de ácido sulfúrico concentrado, llevando luego el volumen a la temperatura de 15° hasta los 1000 c.c.

25 c.c. de esta mezcla oxidante se añaden sobre los líquidos glicéricos ya dispuestos en el Erlenmeyer y sobre ~~todo~~ el conjunto se adiciona 50 c.c. de ácido sulfúrico (p.e. 1'23), que se añaden sobre las paredes para el lavado del mismo.

El Erlenmeyer se cubre con un vaso redondo y se hierve durante dos horas en baño de maría. Se hace otro ensayo en blanco en condiciones exactamente iguales.

Para la valoración se toman 50 c.c. de la solución preparada diluyendo hasta el enrase en matraz aforado de 500.c.c. la mezcla de oxidación.

Sobre ellos se añaden 20 c.c. de solución de IK al 10% y la misma cantidad de ClH del 20% y 50 c.c. de agua, valorando por retroceso en la forma habitual con tiosulfato sódico N/10.

Los resultados se calculan por la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de glicerina} = \frac{6.576 (a - b)}{e}$$

a = c.c. de tiosulfato para el ensayo en blanco

b = c.c. " " " " ensayo principal

e = gramos de grasa pesada.

Sin embargo en el texto transcripto, se deslizan, a nuestro juicio, algunos errores, que pudimos observar al realizar nuestras primeras determinaciones sobre el aceite de ricino, para comprobar sobre este glicérido de estructura normal, la exactitud del método.

El primero de ellos, está al decir que los líquidos glicéricos ya defecados, se diluyen hasta el enrase del matraz aforado de 250 c.c. para obtener así el líquido tipo del que se ha de tomar una cantidad medida (25 c.c.) para realizar la oxidación.

Y previamente como se consigna en la técnica operatoria, se recomienda disolver los jabones obtenidos por saponificación de la grasa en 250 c.c. de agua caliente, volumen que aún se ha de ver aumentado al realizar la segunda saponificación de los jabones que se aconseja, los lavados de los ácidos, etc.

Es decir, que de antemano, siguiendo su técnica se ha sobrepasado el volumen de 250 c.c. al que finalmente se manda diluir.

Ello se traduce en que no resulta aplicable la fórmula que se da para el cálculo del tanto por cien de glicerina, fórmula que está calculada tomando como base aquella dilución.

El segundo error se refiere a la defecación.

Cuando se describe la adición del acetato básico de plomo, se dice que 5. c.c. de este reactivo son generalmente suficientes para que no se produzca precipitación.

Nosotros pudimos observar que indefectiblemente es necesaria una cantidad de acetato de plomo-preparado con arreglo a las normas del Kleim - mucho mayor de la que se indica.

Creemos que en el libro de Klein se generaliza indebidamente el método para la determinación de glicerinas brutas, al caso de grasas y aceites, sin tener en cuenta que en este último caso existe en solución gran cantidad de SO_4K_2 que se forma al acidular con SO_4H_2 2/N para liberar los ácidos. La cantidad de sulfato potásico formado es

bastante considerable, ya que ha de añadirse una cantidad de ácido sulfúrico suficiente para neutralizar el exceso de álcali empleado en la saponificación, y para descomponer los jabones (sales potásicas) que se han formado.

Esta adición en cantidad de acetato de plomo, debe tomarse en consideración desde dos puntos de vista.

En primer lugar, supone la adición considerable de un líquido que no se realiza en el ensayo en blanco, lo cual destruye la igualdad que debe existir entre los ensayos en blanco y principal.

Y en segundo lugar, la formación abundante de sulfato de plomo origina un precipitado voluminoso que influye y ha de tenerse en cuenta en el volumen de dilución.

Para evitar la diferencia que existe entre los ensayos en blanco y principal, medimos nosotros la cantidad de acetato de plomo que en cada caso es necesario añadir a los líquidos glicéridos para que no se produzca precipitación, y en el ensayo en blanco añadimos la cantidad.

proporcional de acetato de plomo que dé la misma concentración en esta sustancia.

Las determinaciones realizadas para los ensayos en blanco verificando y no verificando esta adición de acetato de plomo, dan valores lo bastante diferentes para que sea necesaria esta corrección, diferencia que de otro modo se refleja, naturalmente, en los porcentajes que se calculan para la glicerina.

Y debido a la masa de precipitado que se forma, lo que exigiría una corrección de volumen, dejamos decantar los líquidos después de la precipitación y filtramos los líquidos decantados con un filtro humedecido sobre un matraz aforado de 500c.c.

El precipitado se lava, agitando bien, con porciones sucesivas de agua, que son recogidas en el mismo matraz, llevando finalmente el volumen hasta la señal de enrase. Así obtenemos los líquidos defecados, siguiendo en lo demás la técnica de Klein.

Con esta técnica realizamos las primeras determinaciones sobre el aceite de ricino, determinaciones que dan números para el contenido en glicerina que deben ser considerados como buenos, tanto en relación con los que para aquel aceite se consignan en la literatura, como comparativamente con los que se pueden calcular a partir del índice de éster que para este aceite se ha determinado.

He aquí los resultados de nuestras determinaciones:

A c e i t e	Peso de aceite	Sulfato N/10 % de gli- (a - b)	cerina	Valor medio
Aceite industrial	9'078 ₀ 9'752 ₈	4'82 4'14	5'83 5'59	5'71
Aceite I.....	9'175 ₈ 9'490 ₇	5'57 5'92	5'12 5'44	5'28
Aceite II.....	8'852 ₀ 8'557 ₂	2'83 2'47	4'26 3'80	4'03
Aceite de ricino...	9'500 ₀ 9'531 ₅	6'89 7'16	9'74 9'90	9'82

- 113 -

= Medida de actividad óptica =

Intentamos determinar la actividad óptica de los aceites de cornezuelo por medida directa, sin el empleo de disolvente.

Hemos indicado ya, que los aceites de cornezuelo poseen un color rojo-pardo bastante intenso, A causa de ello absorben fuertemente la luz y es imposible, operando así, realizar la medida con la exactitud necesaria, aún cuando se emplea tubo de un decímetro de longitud.

Obligados a utilizar disolvente elegimos como tal la acetona, por la doble razón de ser/^{este} líquido un buen disolvente de grasas y conocer el poder rotatorio específico del ácido ricinoleico en disolución acetonica. Esta circunstancia la juzgamos interesante para poder poner en relación la actividad óptica de nuestros aceites, con la de aquel ácido, su constituyente ópticamente activo.

Realizamos la medida de la actividad óptica de los aceites de cornezuelo y la de los ácidos totales que se obtienen por saponificación

de los mismos.

Se utiliza un polarímetro Laurent, con tubo de 2 decímetros, y lámpara de sodio.

Los resultados de nuestras medidas son los siguientes:

Actividad óptica de los aceites.

A c e i t e	Peso de aceite	Volumen de dilución	Valor medio de lecturas	Poder rotatorio específico.
Aceite industrial	1'709 ₈	50 c.c.	38'	$[\alpha]_D^{18} = +9'26''$
Aceite I	1'469 ₄	50 c.c.	14'	$[\alpha]_D^{18} = +3'97''$
Aceite II	1'598 ₅	50 c.c.	30'	$[\alpha]_D^{18} = +7'82''$
Aceite de ricino.	1'539 ₈	50 c.c.	17'	$[\alpha]_D^{18} = +4'60''$

Actividad óptica de los ácidos totales

Acidos totales del aceite.	Peso de ácidos	Volumen de dilucion	Valor medio de lecturas	Poder rotatorio específico
Aceite instrial	1'945 ₅	50 c.c.	12'	$[\alpha]_D^{12} = +2'57^u$
Aceite I	2'100 ₈	50 c.c.	12'	$[\alpha]_D^{12} = +2'38^u$
Aceite II.....	2'019 ₆	50 c.c.	11'	$[\alpha]_D^{12} = +2'29^u$

Para medir la influencia que sobre el valor de la actividad óptica ejerce una sustitución realizada sobre el átomo de carbono centro de asimetría en el glicérido ricinoleico, medimos la actividad óptica del aceite de ricino y preparamos después a partir de él su derivado acetilado, cuya actividad óptica también determinamos.

En un matraz de acetilaciones se pesan 50 gramos de aceite de ricino y se adiciona anhídrido acético en cantidad triple de la que teóricamente, (calculada sobre el índice de OH), se necesita para la ace-

tilación.

Con refrigerante de reflujo se calienta sobre baño de aceite durante una hora (temperatura del baño 140°), y después, con baño de agua y operando a vacío, se destila en su casi totalidad el acético producido y el anhídrido sobrante.

Se pasa el producto a una ampolla de decantación y se agita con 30 c.c. de CO_2Na_2 al 10%. Los líquidos decantados tienen reacción ácida y agregamos una nueva porción de 30 c.c. de carbonato. Se forma una emulsión que no decanta dejándola estar. Se ponen en la ampolla de decantación 100 c.c. de éter etílico y se agita, produciéndose rápidamente en reposo, la separación neta de las dos capas.

Separamos estas, y comprobamos en la acuosa su reacción alcalina. Los extractos etéreos se lavan con agua hasta que las aguas de lavado no dan reacción frente a la fenolftaleína, y se secan sobre el sulfato sódico anhidro, destilando finalmente el éter a vacío.

Tanto el aceite de ricino, como el derivado acetilado, presentan muy poco color, y la medida puede hacerse en ambos casos por medida directa sin empleo de disolvente.

Los resultados de estas medidas son los siguientes:

Aceite	Valores medios de las lecturas	Poder rotatorio específico
Aceite de ricino	9°, 38'	$[\alpha]_D^{15} = +4'81''$
aceite de ricino acetilado.....	24°, 36'	$[\alpha]_D^{15} = +12'30''$

Actividad óptica de la fracción insaponificable.

0'327_g gramos de la fracción insaponificable total del aceite de cornezuelo industrial (el que presenta la mas elevada actividad óptica), se disuelven en cloroformo utilizando matraz aforado de 10 c.c.

- 118 -

Esta disolución clorofórmica que presenta bastante color, se observa al polarímetro con tubo de un decímetro, sin que sea posible comprobar desviación apreciable.

DESTILACIÓN A VACÍO DE LOS ACEITES

Los ensayos previos de destilación realizados sobre el aceite de cornezuelo, en los que se originan productos sólidos, nos obligaron a utilizar un hilo térmicamente conductor a través del tubo lateral del matraz de destilación, para evitar que por solidificación de aquellos se obturase el mismo.

Ensayamos primeramente el cobre, pero pronto pudimos observar que esta sustancia era atacada por los productos que destilan, ataque químico que también se verificaba aunque este metal fuese sustituido por la plata.

Para evitar la acción que estos metales pudiesen ejercer sobre los productos que destilan y que podían evidentemente producir a la alta temperatura en que se opera, transformaciones químicas de los produc-

tos que originalmente se forman, prescindimos del empleo de estos metales.

- Utilizamos dos matraces de destilación soldados por sus tubos laterales, cortados en longitud conveniente y disponiendo alrededor de este tubo de unión una tela metálica de cobre, que era continuada hasta envolver la parte superior del matraz de destilación. En esta forma el calor era transmitido exteriormente y se evitaba así toda posibilidad de acción química.

El matraz de destilación es de 500 c.c. y el colector de 100 c.c., realizando el vacío con una trompa de agua y la calefacción con un mechero Teclu. Por el capilar que va ensanchando en su parte superior se introduce un termómetro que permite la lectura de las temperaturas de destilación de los productos.

El calentamiento del aceite se verifica con llama directa conduciéndolo en la forma más rápida posible, pero debe tenerse especial cui-

dado de calentar también las paredes del matraz, paseando la llama por la parte superior de las mismas.

Esta circunstancia es preciso observarla especialmente para llevar con éxito hasta el fin la destilación, ya que sinó -aun cuando el funcionamiento del capilar sea correcto- se produce una reacción tumultuosa, invadiendo el producto todo el aparato y malogrando la destilación.

No se verifica fraccionamiento de los productos que destilan, que son recogidos conjuntamente en el colector, para ser tratados en la forma que posteriormente describiremos, y la pirólisis se continúa hasta que el espesamiento súbito de la masa (polimerización), con formación abundante de espuma nos señala el punto final, sin que sea posible llevar mas allá la destilación.

Tal es la forma general de conducir la pirólisis de los aceites; y en la descripción específica de cada una de ellas, haremos mención

solamente de las circunstancias particulares observadas en cada operación y para cada aceite, para evitar así una inútil repetición de condiciones experimentales.

Destilación del aceite de ricino.

Realizando la pirólisis de 100 gramos de aceite que rinden 53'7 gramos de destilado y 45 gramos de residuo. Pérdidas 1'3 gramos.

Pasan las primeras gotas del destilado cuando el termómetro señala 90° para una presión de 15 mm. de Hg., pero la temperatura asciende rápidamente hasta las 150°, haciéndolo a partir de aquí con mayor lentitud. El líquido destila bien, pero se nota en el matraz de reacción abundante formación de humos, que en su mayor parte escapan a la condensación. Prosigue la destilación continua del producto -oscilando el termómetro en un reducido intervalo alrededor de los 210°- y el residuo se va espesando, espesamiento que aumenta rapidísimamente con formación abundante de espuma que tiende a invadir todo el aparato. La operación se da por finalizada.

El residuo de la destilación de color amarillo de ámbar, tiene una ligera fluorescencia verdosa, de consistencia semisólida, es untuoso al tacto y se deja estirar en finos hilos de gran longitud, especialmente, cuando la masa está aun ligeramente caliente.

El destilado líquido transparente de fuerte olor a enantol se somete a una destilación fraccionada, recogiendo dos porciones que se pueden fraccionar cuantitativamente.

La primera fracción es un cuerpo líquido sin color, de fuerte olor a enantol que destila como especie pura en un reducidísimo intervalo de temperatura para 60° y 35 mm. de Hg. (temperatura de ebullición del enantol 155° a 750 mm.) Su peso es de 19 gramos.

Y la segunda que destila a 170° y 22 mm. de presión es un cuerpo blanco que cristaliza bien y funde fácilmente (temperatura de ebullición del ácido undecilénico 165° a 15 mm.) Su peso 10'1 gramos.

Se separa esta fracción cuando la temperatura tiende a elevarse y

se intenta proseguir la destilación, que sin embargo, no puede llevarse mas allá. La temperatura se eleva hasta los 210° sin que el producto destile en forma sensible, formando abundantes humos de descomposición.

El residuo, que importa 22'7 gramos, tiene un aspecto de polímero, muy semejante al producto residuo de la pirólisis, ya descrito.

Destilación del aceite de ricino acetilado:

Obtuvimos el derivado acetilado por acetilación con anhídrido acético de 100 gramos de aceite de ricino, preparación que no describimos por haberlo hecho ya en la pag. 115 a propósito del estudio de la actividad óptica de este producto.

En la destilación del glicérido acetilado, separamos como fracción de cabeza el ácido acético y exceso de anhídrido acético y realizamos después la calefacción a fondo de la masa de reacción.

Después de algún tiempo de este calentamiento, cuando la temperatura que señala el termómetro que sigue una marcha ascendente, lenta

pero continua, es de 200° empieza a pasar producto, observándose también abundante formación de humos que difícilmente condensan.

En el intervalo de 220° a 240° destila la mayor parte del producto, persistiendo la formación de humos.

Finalmente, la temperatura se eleva hasta 250°, aumentando ya rápidamente el espesamiento de la masa, índice de la proximidad del punto final que es señalado en forma definitiva poco después, por la abundante formación de espuma.

El residuo de la destilación, 78 gramos, (en vez de 45 que obtuvimos con el aceite de ^{ricino} ~~destilado~~), tiene aspecto de polímero que parece de mayor condensación que el correspondiente producto de la destilación del aceite de ricino. Menos elástico que aquél y más ligera también la fluorescencia verdosa que presenta, pareciendo como si el mecanismo de polimerización molecular impusiese una cierta ordenación en la formación del edificio macromolecular, que exteriormente se traduce en una arquitectura de relativa regularidad.

- 125 -

No realizamos ningún estudio sobre este producto residuo, por las razones que ya dejamos expuestas en la parte teórica.

En el producto destilado, 37'9 gramos, 453'7 gramos para el aceite de ricino), recogido en una fracción única tratamos de investigar la presencia del enantol y ácido undecilénico, sometiéndolo primeramente a un ^{fraccionamiento} ~~análisis~~ por destilación a vacío que nos permite separar las siguientes fracciones.

La primera fracción (I), que destila para una temperatura de 50° y presión de 45 mm. importa 9'2 gramos. Parece que la temperatura tiende a elevarse y separamos una segunda fracción.

Esta fracción (II) destila a 55° para una presión de 55 mm. y su valor es de 7'7 gramos.

Otra fracción (III), que solo asciende a 1'7 gramos, destila en un intervalo algo extenso de temperaturas 150°-180° para presiones respectivas de 16 y 20 mm., y por esta circunstancia hubimos de someterla, como describiremos, a una más acabada rectificación.

Queda como residuo, de este fraccionamiento un producto líquido amarillo verdoso, de bastante viscosidad, que no destila aún cuando se fuerce la destilación a presión muy reducida. Su peso 15'3 gramos.

Las fracciones (I) y (II) de esta rectificación, que como puede apreciarse por los datos consignados no difieren sensiblemente en sus temperaturas de ebullición, son sometidas a algunos ensayos, ensayos químicos que prueban también la analogía en la composición de las mismas.

En un pequeño embudo de decantación se agitan con agua. Se disuelven casi en su totalidad a excepción de dos o tres gotas que aparecen en suspensión.

Reacción ácida al tornasol y olor picante de acroleína, más pronunciado para la primera fracción que para la segunda.

Al añadir CO_3Na_2 (solución saturada) desaparece el olor de acroleína sin que sea perceptible el más ligero olor a enantol, y al apro-

minarnos a la región alcalina, parece provocarse la separación de trazas de un cuerpo sólido, que no se disuelve aún en exceso de álcali y que tampoco se separa con nitidez, emulsionando ligeramente el líquido.

Extraemos dos veces con éter y los extractos etéreos que se secan con sulfato sódico anhidro se evaporan sobre baño de maría en una pequeña capsulita.

El producto, cuya identificación química no es posible dada la pequeña cantidad de que se dispone, es de color amarillo, líquido algo viscoso que adiciona bromo en sulfuro de carbono, pero indudablemente no puede tratarse del ácido undecilénico (insolubilidad ~~en~~ carbonato), ni del enantol, que de existir se denunciaría por su característico olor.

La fracción (III) que rindió la rectificación del destilado total del aceite de ricino acetilado, se somete a un nuevo fraccionamiento en un matracito de "corazón" de 25 c.c. de capacidad, recogiendo las

fracciones resultantes en tubos dispuestos en el interior del matraz colector sobre el tubo lateral del de destilación.

La primera fracción recogida hasta los 100°, presión 16 mm., son dos gotas de un líquido incoloro que huele a anhídrido acético. Se disuelven casi totalmente en agua y al añadir CO_3Na_2 produce efervescencia.

Por la adición de ácido clorhídrico 2N. se produce la separación de unas gotas aceitosas que flotan en la superficie y que son extraídas con éter. Ningún olor a enantol.

La segunda fracción, separada hasta los 150° para la misma presión es un poco mas abundante que la anterior y un cuerpo líquido con olor de ácido graso. Al adicionar CO_3Na_2 se percibe al oído ligero desprendimiento de carbónico y parece separarse un cuerpo sólido, comprobando al filtrar sobre un pequeño clavo de vidrio y disponerlo sobre un trocito de plato poroso, que no se trata en realidad de un cuerpo

sólido, sino de formación de espuma que no deja residuo.

El líquido procedente del filtrado anterior es acidulado al rojo Congo con ClH 2 N.■ separándose gotas aceitosas que son extraídas con éter. Tampoco se percibe el más ligero olor de enantol.

Y, finalmente, la tercera fracción recogida hasta los 165° y percibiéndose formación de humos de descomposición, es sometida al mismo tratamiento, comportándose en forma completamente igual.

Los extractos etéreos conseguidos de estas tres fracciones en la forma que dejamos indicada, se secan con sulfato sódico y se evapora el éter sobre el baño de maría en sus cápsulas respectivas.

Quedaba únicamente como posibilidad de existencia del ácido undecilénico el que este se encontrase en estos productos residuos de la evaporación de los extractos etéreos. Es evidente, además, que de existir este ácido, las cantidades del mismo serían mínimas, pero aún así creimos oportuno probar si en estas fracciones era posible identificar

la presencia del mismo.

Para la caracterización del ácido undecilénico el Beilstein (90), señala la preparación del derivado bromado de adición y remite a los trabajos de Krafft (91) y Becker (92); y en el Richter-Anschutz (93) se consignan las constantes de algunos derivados del mismo.

Allegimos nosotros a aquel fin el derivado bromado por ser de fácil preparación y presentar punto de fusión definido.

Becker (loc. cit.) describe así su preparación:

"El bromo es tomado por el ácido undecilénico, que previamente se disuelve en sulfuro de carbono, con apatencia y precisamente en la relación de molécula a molécula. En una posterior adición, el bromo no desaparece ya.

Por evaporación del sulfuro de carbono, se solidifica el producto de adición. Masa dura. Grandes cristales que funden a 38°.

Siguiendo la técnica descripta, ensayamos sobre el ácido undeci-

lénico obtenido por nosotros en la destilación del aceite de ricino, la preparación del derivado bromado.

Evaporado el sulfuro de carbono y mantenida la cápsula en el desecador de sulfúrico, se forman al cabo de algunas horas una masa sólida dura (tal como se describe). Su punto de fusión 34-35°.

En un segundo ensayo, realizamos la bromación enfriando el tubo de reacción exteriormente con hielo, por haber observado que aquella adición produce fuerte desprendimiento de calor, pero tampoco es más satisfactorio su aspecto ni punto de fusión.

No encontramos ninguna indicación en la literatura sobre disolvente que deba emplearse en la recristalización y realizamos algunos ensayos en este sentido.

Los mejores resultados se obtienen con el alcohol metílico. Muy soluble en el mismo, al adicionar agua se separa líquido, pero por evaporación espontánea del disolvente se separa cristalizado con buen

aspecto. Su punto de fusión 36°.

Con la experiencia adquirida en estos ensayos, tratamos de investigar en los últimos residuos no estudiados de destilación del aceite de ricino, acetilado, la presencia del ácido undecilénico.

Tratados en la misma forma, adicionan bromo, proporcionalmente a las cantidades utilizadas, en mayor cuantía que el ácido undecilénico.

Por evaporación del sulfuro de carbono no dan lugar a la formación de una ~~salina~~ masa sólida, aun después de transcurridas muchas horas, ni cebando la masa con un pequeño cristalito del derivado bromado.

Dejados estar en el desecador de sulfúrico, se nota al cabo de dos o tres días, fuerte alteración del producto con ennegrecimiento del mismo, pero continuando al estado líquido.

Quedaba así excluida también en estas fracciones residuales la existencia del ácido undecilénico.

Destilación del aceite de cornezuelo industrial

Con el mismo aparato utilizado en los anteriores ensayos, realizamos la destilación de 100 gramos del aceite de cornezuelo industrial.

Rinde 42 gramos de destilado y 51 gramos de residuo. Pérdidas 7 gramos.

Se separa como fracción de cabeza, un producto que tiene los caracteres organolépticos del éter de petróleo y que destila entre 80 y 90° para una presión de 20 mm. Su valor 8 gramos, aproximadamente.

En la extracción industrial de este aceite se utiliza éter de petróleo, fracción de punto de ebullición 40-80°; pero muy probablemente, este disolvente encierra pequeñas porciones de punto de ebullición más elevado, que en las evaporaciones realizadas en la industria para recuperar el disolvente, han ido acumulándose aquí y que tampoco han sido eliminadas, debido a su punto de ebullición elevado, en la calefacción a vacío que describimos en la pag. 79.

Después de algún rato de calentar el aceite, pasan sobre los 130-140° y 18 mm. de presión, algunas gotas de líquido coloreado. La temperatura no se estabiliza y prosigue la destilación poco a poco elevándose gradualmente aquella.

Sin embargo, la mayor cantidad de producto, casi su totalidad, destila entre 235 y 250° para presiones que oscilan entre los 15 y 20 mm. de Hg.

Es preciso conducir la destilación con sumo cuidado, pues en ocasiones parece producirse reacción exotérmica y la destilación prosigue por sí solo, aún sin aporte externo de calor.

No es muy notoria la formación de humos hasta la fase final de la destilación, cuando el líquido tiende a espesarse. Minutos después se produce con formación de espuma, reacción tumultuosa con tendencia de la masa a invadir todo el aparato. La operación se da por finalizada.

El residuo es un producto muy viscoso en caliente, que en frío forma una masa compacta casi con consistencia de cuerpo sólido. Color verde oscuro y características de un caucho, elástico y adherente.

El destilado es una masa blanca, untuosa, con aspecto conjunto de ácidos grasos; masa que funde fácilmente y que presenta fundida ligero color amarillo. Olor picante de acroleína que predomina sobre el de ácido graso que resulta de difícil percepción, pero que sin embargo es posible comprobar.

Estudio de los productos resultantes de la pirólisis

Destilado.

Sobre el producto destilado, homogeneizado previamente de manera completa, realizamos la determinación de sus principales constantes analíticas.

Las técnicas seguidas en estas determinaciones son exactamente

- 136 -

las descriptas a propósito del estudio de los aceites, razón por la cual, aquí nos limitamos a consignar los datos experimentales y los valores de ellos deducidos.

Indice de acidez.

Sust. pesada	KOH N/10 consumida	Indice de acidez	Valor medio
1'136 ₀	38'05	187'91	187'96
1'760 ₀	58'98	188'02	

Indice de saponificación

Sust. pesada	KOH N/2 consumida	Indice de saponificación	Valor medio
2'694 ₄	18'32	190'40	190'35
2'704 ₃	18'38	190'30	

Indice de ester

Es deducido por diferencia de los valores medios de las dos precedentes constantes:

Indice de ester = 2'39

Indice de iodo

Sust. pesada	Tiosulfato N/10	Indice de iodo	Valor medio
0'313 ₂	15'75	63'86	63'17
0'354 ₂	17'40	62'39	

Riqueza en ácido ricinoleico

Acetilados Pesados	KOH N/2 consumida saponificación	% de rici- noleico	Valor medio
1'207	1'12	14'09	14'46
1'551 ₂ ⁸	1'51	14'83	

Separación de los ácidos en sólidos y líquidos

Las características anteriores del destilado indican, como se ve estar constituido casiexclusivamente por ácidos, y realizamos la separación de estos en sólidos y líquidos.

Para estas determinaciones seguimos el procedimiento de Twitchell modificado (94), con la técnica operatoria siguiente:

Se pesa una cantidad de ácidos grasos comprendida entre 2 y 3 gramos que se disuelven en caliente en 500 c.c. de alcohol etílico de 95% y añadiendo una solución, también caliente de 1'5 gramos de acetato de plomo en 50 c.c. de alcohol de la concentración indicada. Se hierve un momento y se deja enfriar lentamente, manteniendo el conjunto durante una noche a la temperatura de 15° c.

Se filtra sobre un Buchner y se lava repetidamente con alcohol de enfriado a 0°, hasta que los líquidos lavado no precipitan al diluirlos con agua.

Los jabones de plomo se disuelven calentando en 50 c.c. de alcohol al que se adiciona 0'5 c.c. de ~~ácido~~^{ácido} glacial y se dejan tambien durante una noche a la temperatura de 15°. Nuevamente son filtrados sobre un Buchner y lavados con alcohol enfriado a 0°. Se trasladan los jabones al vaso utilizado para la precipitación empleando para ello 75 c.c. de éter etílico uy se añaden 20 c.c. de ácido nítrico del 25%.

Se pasa todo a una ampolla de decantación lavando bien el vaso de precipitación con porciones de éter que se incorporan también a la ampolla. Se repite la extracción con dos nuevas porciones de éter de 50 c.c. y los extractos etéreos se lavan con agua hasta que dan reacción neutra frente al naranja de metilo, secándolos con sulfato sódico anhidrico.

Se filtra, lavando el sulfato sódico y el embudo con un poco de éter y finalmente se destila éste en corriente de carbónico. Se mantiene

durante una hora a 103°; se deja enfriar y se pesa.

Los líquidos alcohólicos que resultan de separar los ácidos grasos sólidos, se diluyen con mucha agua y se colocan en un aparato de destilación, destilando la mayor parte del alcohol. Se añade ácido nítrico del 25% hasta reacción ácida al rojo Congo y se pasa con éter a una ampolla de decantación lavando bien el matraz con porciones de aquel disolvente. Separada la fracción acuosa, se repite dos veces la extracción con 30 c.c. de éter cada una.

Se lavan con agua, desecan con sulfato sódico y se destila el éter en corriente de carbónico. Agotado el éter, se mantiene el matraz durante una hora sobre el baño de maría al mismo tiempo que se continúa pasando corriente de carbónico. Se deja enfriar y se pesa.

He aquí los resultados obtenidos por nosotros:

Sustancia Pesada	Peso ácidos sólidos	Peso ácidos líquidos	% ácidos sólidos	valor medio	% ácidos líquidos	valor medio
2'150 ₅	0'924 ₁	1'209 ₈	42'97	43'14	56'25	55'83
2'387 ₄	1'034 ₀	1'323 ₀	43'31		55'42	

CONSTANTES DE LOS ACIDOS SOLIDOS

Indice de neutralización

Sustancia pesada	KOH N/10 consumida	Indice de neutra lización	Valor medio
0'183 ₈	7'08	216'15	216'34
0'253 ₇	9'79	216'53	

Punto de fusión

Se determina en la forma ordinaria con capilar de vidrio y baño de sulfúrico.

Valor medio = 59-60°

CONSTANTES DE LOS ACIDOS LIQUIDOS

Indice de neutralización •

Sustancia pesada	KOH N/10 consumida	Indice de neutralización	Valor medio
0'233 ₀	8'61	170'72	170'77
0'334 ₃	10'18	170'83	

Indice de iodo

Sustancia pesada	Tiosulfato N/10 Consumido	Indice de iodo	Valor medio
0'253 ₂	17'23	86'41	85'69
0'295 ₃	19'76	84'98	

Riqueza en ricinoleico

Acetilados Pesados	KOH N/2 Consumida saponificacion	% de ricinoleico	Valor medio
0'418 ₅	0'72	26'60	26'24
0'562 ₅	0'94	25'89	

ESTUDIO DEL RESIDUO DE LA PIROLISIS

Sobre el residuo de la pirólisis se hace la determinación de algunas constantes analíticas para aclarar su naturaleza química, determinaciones experimentales que reseñamos a continuación.

La única diferencia de técnica que debemos señalar, es que el índice de acidez se determina disolviendo el producto en cloroformo, dada su poca solubilidad en alcohol.

Indice de acidez

Sustancia pesada	KOH N/10 consumida	Indice de acidez	Valor medio
2'541 ₄	5'04	11'12	10'89
1'987 ₃	5'77	10'64	

Indice de saponificación

Sustancia pesada	MOH N/2 consumida	Indice de saponificación	Valor medio
1'639 ₅	8'90	152'00	152'56
1'745 ₅	9'54	153'12	

Indice de ester

Es obtenido por diferencia de los valores medios de los anteriores índices.

$$\text{Indice de ester} = 141'67$$

Indice de iodo

Sustancia pesada	Tiosulfato N/10 consumido	Indice de iodo	Valor medio
0'227 ₁	12'97	72'53	73'16
0'204 ₈	11'90	73'80	

Ácidos totales y porción insaponificable

Sobre el residuo de la pirólisis, que según las constantes determinadas, debe estar constituido predominantemente por glicéridos no descompuestos, se hace la determinación cuantitativa de los ácidos totales y de la fracción insaponificable.

Sust. pesada	Peso de ácidos	Peso del insaponificable	% de ácidos	Valor medio	% insaponificable	Valor medio
7'529 ₅	6'506 ₀	0'644 ₂	86'41		8'55	
5'645 ₂	4'921 ₀	0'461 ₀	87'21	86'81	8'17	8'36

Los ácidos presentan color pardo oscuro. Untuosos al tacto, y en estado sólido superficie brillante.

La porción insaponificable presenta color pardo amarillo y aspecto brillante. Consistencia untuosa con tendencia en los bordes a formación de pequeños cristales, sin embargo, no bien constituidos.

Riqueza en ricinoleico de los ácidos totales

Acetilados pesados	KOH N/2 consumida saponificación	% de ricinoleico	Valor medio
0'648 ₂	0'52	12'21	12'63
0'910 ₄	0'78	13'05	

DESTILACION DEL ACEITE

(De índice de OH elevado)

Realizamos en la misma forma que las anteriores, la destilación de 100 gramos de aceite que rinden 39 gramos de destilado y 58 gramos de residuo.

La marcha de la pirólisis es aproximadamente la misma que describimos para el aceite industrial y los productos que destilan lo hacen en los mismos intervalos de temperatura allí señalados.

La observación del punto final es señalada como en los casos anteriores por reacción tumultuosa con formación de espuma que tiende a invadir todo el aparato, pero como "grosso modo" se observa que el producto residuo era bastante menos viscoso que en el caso del aceite de obtención industrial, realizamos algunos intentos de llevar más allá la pirólisis.

Nuestros ensayos fueron infructuosos, ya que resultaba imposible evitar -aún adoptando todas las precauciones en el calentamiento -la puesta en marcha de aquella violenta reacción.

El residuo de la destilación es un producto muy viscoso y más obscuro (verde-castaño muy oscuro) que el aceite de partida. No presenta, sin embargo, la elasticidad del residuo del aceite industrial, y no es posible, como en aquel, formar por estiramiento hilos, ni en masa fría ni en caliente.

El destilado tiene en estado de fusión color amarillo transpa-

rente y límpido, y en estado sólido color blanco, con características de ácidos grasos y buen aspecto en cuanto a su pureza.

El olor predominante, el de acroleína que enmascara el de ácidos grasos, *perceptible* con dificultad.

== ESTUDIO DEL DESTILADO ==

Homogeneizado el destilado, se realiza la determinación de constantes, en forma exactamente igual a la seguida en el estudio de los productos que rinde el aceite de obtención industrial.

A continuación exponemos esquemáticamente los datos de estas determinaciones y los valores resultantes para aquellas constantes.

Indice de acidez

Sustancia pesada	KOH N/10 consumida	Indice de acidez	Valor medio
0'626 ₀	21'03	188'40	187'90
0'562 ₇	18'80	187'40	

Indice de saponificación

Sustancia pesada	KOH N/10 consumida	Indice de saponificación	Valor medio
2'140 ₀	15'13	197'74	197'80
2'391 ₅	16'90	197'87	

Indice de éster

Se deduce por diferencia de los valores medios de los dos, precedentes índices.

$$\underline{\text{Indice de éster}} = 9'90$$

Índice de iodo

Sustancia pesada	Tiosulfato N/10 consumido	Índice de iodo	Valor medio
0'255 ₇	15'97	79'31	78'85
0'215 ₂	13'35	78 '42	

Riqueza en ricinoleico

Acetilados pesados	KOH N/2 consumida saponificación	% de ricino leico	Valor medio
0'939 ₂	1'36	22'36	22'63
1'113 ₂	1'65	22'91	

Separación de los ácidos en sólidos y líquidos

Sustancia pesada	Pesos ácidos sólidos	Pesos ácidos líquidos	% ácidos sólidos	Valor medio	% ácidos líquidos	Valor medio
2'553 ₂	0'917 ₃	1'419 ₁	38'98	38'81	60'31	60'76
2'979 ₈	1'151 ₈	1'824 ₃	38'65		61'21	

CONSTANTES DE LOS ACIDOS SOLIDOS

Indice de neutralización

Sustancia pesada	KOH N/10 consumida	Indice de neu- tralización	Valor medio
O'513 ₂	18'97	207'37	207'90
O'290 ₄	10'79	208'44	

Punto de fusión

Se determina en la forma descripta:

Punto de fusión = 58-59°

CONSTANTES DE LOS ACIDOS LIQUIDOS

Indice de neutralización

Sustancia pesada	KOH N/10 consumida	Indice de neutralización	Valor medio
0'356 ₀	10'53	165'94	165'98
0'306 ₀	9'05	165'92	

Indice de iodo

Sustancia pesada	Tiosulfato N/10 consumido	Indice de iodo	Valor medio
0'189 ₀	16'07	107'98	107'43
0'254 ₅	81'42	106'89	

Riqueza en ricinoleico

Acetilados pesados	KOH W/2 consumida saponificación	%de ricino leico	Valor medio
0'513 ₉	1'18	35'82	35'50
0'661 ₄	1'48	35'18	

- ESTUDIO DEL RESIDUO DE LA PIROLISIS -

=====

Indice de acidez

Sustancia pesada	KOH W/10 consumida	Indice de acidez	Valor medio
2'783 ₀	9'06	18'26	17'91
1'273 ₅	3'99	17'57	

Indice de saponificación

Sustancia pesada	KOH N/2 consumida	Indice de saponificación	Valor medio
1'596 ₀	9'60	168'42	168'38
1'387 ₂	8'34	168'34	

Indice de ester

Viene expresado por la diferencia de los valores medios de los dos índices precedentes consignados:

$$\underline{\text{Indice de ester}} = 150'47$$

Índice Iodo

Sustancia pesada	Tiosulfato N/10 consumido	Índice de Iodo	Valor medio
0'251 ₅	17'41	87'94	87'40
0'249	17'06	86'87	87'40

Ácidos totales y porción insaponificable

Sust. pesada	Peso de ácidos	Peso del insaponif.	% de ácidos	Valor medio	% insaponif.	Valor medio
4'573 ₂	3'944 ₃	0'364 ₀	86'25	87'06	7'96	8'12
4'051 ₅	3'560 ₄	0'335 ₆	87'88		8'28	

Las características de estos productos son fundamentalmente las mismas que para los productos correspondientes del aceite industrial, describimos en la pag. 146.

Riqueza en ricinoleicos de los ácidos totales.

Acetilados pesados	KOH N/2 consumida	% de ricinoleico	Valor medio
1'882 ₃	2'61	21'28	21'34
1'010 ₅	1'41	21'41	

CONCLUSIONES

- 1ª.- Se determinan las principales constantes químicas de tres aceites de cornezuelo, que son obtenidos de cornezuelo gallego por extracciones realizadas en distintas condiciones; haciendo un estudio comparativo de los mismos.
- 2ª.- Por acetilación de los ácidos totales obtenidos de aquellos glicéridos y ulterior saponificación de los derivados acetilados se determina el ácido ricinoleico existente en los mismos. Y considerando comparativamente estos resultados con los obtenidos para el índice de hidroxilo, se demuestra la existencia de una unión que bloquea parcialmente, y con distinta extensión según el aceite, el grupo OH de aquel óxiácido.
- 3ª.- Se realiza la determinación cuantitativa de glicerina en estos aceites y se hacen algunas correcciones a la técnica de determi-

nación.

- 4^a.— Los cálculos que se realizan sobre los índices de ester, de hidroxilo, y los tantos por cien hallados para la glicerina, constituyen una confirmación de los resultados de la segunda conclusión, y demuestran la naturaleza ester de aquella unión.
- 5^a.— Se da una explicación para la elevada actividad óptica que presenta el aceite de cornezuelo, atribuida hasta aquí simplemente y en forma indebida, a la presencia del ácido ricinoleico.
- 6^a.— Se explica asimismo el marcado descenso que en la actividad óptica se observa después de la saponificación de los aceites y se realizan las medidas de actividad óptica de los tres aceites de cornezuelo y de las mezclas de ácidos totales que se obtienen de los mismos.

Se mide también la actividad óptica del aceite de ricino y del aceite de ricino acetilado que se prepara a partir de aquel, ha-

ciendo algunas consideraciones críticas.

- 7^a.— Se realiza la destilación en vacío del aceite de ricino acetilado y se demuestra que en los productos destilados no existen enantol y ácido undecilénico.
- 8^a.— Se realiza la destilación en vacío del aceite de cornezuelo que se obtiene en la extracción industrial y se estudia el residuo de la destilación, y los productos que se destilan .
- 9^a.— Se realiza la destilación en vacío de otro aceite de cornezuelo, el que presenta el índice de OH mas elevado, y se estudian en forma similar al residuo de la destilación y los productos que destilan.
- 10^a. Del estudio comparativo de ambas destilaciones, en relación con las del aceite de ricino y del aceite de ricino acetilado, se concluye que el hecho de no producirse enantol y ácido undecilénico en la destilación en vacío de los aceites de cornezuelo, se debe

- 161 -

a la existencia, que demostramos, de una unión éster que bloquea al grupo OH del ácido ricinoleico

· Ello implica la revisión de algunos trabajos sobre aceites que se encuentran en la literatura, en los que se toma como criterio para decidir la presencia en los mismos del ácido ricinoleico el hecho de que ^{se} produzca o no enantol, en la pirólisis de aquellos glicéridos.

= B I B L I O G R A F I A =
=====

- (1).- Villanueva Vadillo, Discurso de Ingreso en la Real Academia de Farmacia. Madrid. 1944.
- (2).- Matthes, H. y Schütz, P., Archiv.d.Pharm., 265, 541 (1927)
- (3).- Krafft, Ber. dtsh. chem. Ges., 10, 2034 (1877)
- (4).- Wiggers, Liebigs Ann., 1, 1929 (1832)
- (5).- Hermann, J.C., Vierteljahrschr. f. prakt. Pharm., 18 481. (1869)
- (6).- Ludwig, H., Archiv. d. Pharm., 187, 36 (1869)
- (7).- Ganser, J.B., Archich. d. Pharm., 191, 195 (1870)
- (8).- Rathje, A., archiv. d. Pharm. 246, 692 (1908)
- (9).- Zellner, J., Olund Fettindustrie, 300, a, (1920)
- (10).- Dieterle, H. Diester, H., y Thimann, Th. Archiv. de Pharm. 265 171, (1927)
- (11).- Matthes, H. Schutz, P., Archiv. d. Pharm. 265, 541 (1927)
- (12).- Baughman, W.F. y Jamieson. U.S. Oil an Fat Industries, 5, 85 (1928)

- (13).- Matthes H. y Kurschner O.H. Archiv. d. Pharm. 269; 88 (1931- .
- (14).- Fiero, G., J. Am. Pharm. Assoc., 22, 608. (1935)
- (15).- Santos Ruis, A. Anales, soc. españ. fis. quim. 36, 345 (194) .
- (16).- Bodendorf, K. y Reichner E., Archiv. d. Pharm., 270, 291, (1932)
- (17).- International Critical Tables, t. VII, pag. 367.
- (18).- Beilstein, Handb. d. Organ. Chem., 4^a. ed. t. III, pag. 385.
- (19).- Busy, C. R., 21, 84
- (20).- Busy y Lecanu. Essais chimiques sur l'huile de ricin. (citado por Barbot)
- (21).- Busy, J. Pharm., 3, 321 (1845).
- (22).- Bouis, J., Ann. Phys. Chim., 44, 77 (1855)
- (23).- Huguet, H. Etude Chimique et physiologique du ricin, Thèse de Pharmacie, Paris 1875 (citado por Barbot)
- (24).- Svanberg, J. Prakt. chem, 45, 1848 (1874)
- (25).- Sammler, Lieb. Ann., 64, 103 (1847)
- (26).- Haller y Brochet, C. R. 150, 496 (1900).

- (27).- Goldsobel, Ber, dtsh. chem. Ges., 27, 3121, (1894)
- (28).- Behrend. Ber. dtsh. chem. Ges, 29, 806 ~~11229~~ (1896)
- (29).- Kaasanki, Ber. dtsh. chem. Ges., 42, 149 (1909)
- (30).- Jegorow, Chem, centr., 1, 934 (1915)
- (31).- Krafft, Ber, dtsh. chem. Ges., 21, 2736 (1891)
- (32).- Walden, Ber, dtsh. Chem Hes., 27, 2736, (1891)
- (33).- Perrote, C. R. 199, 353 (1943)
- (34).- Barbot, A., Bull. Soc. Chim., 2. (5^a serie) 895 (1935)
- (35).- Staedeler, J. prakt. chem, 1, 72.
- (36).- Roesecken y Hoevers, Rec., 49, 1165, (1930)
- (37).- Barbot, A., Bull. Soc. Chim., 2 (5^a serie) 1438 (1935)
- (38).- Krafft. Ber. dtsh. chem Ges., 21, 2730 (1888)
- (39).- Erlenmeyer, Ann., 176, 342 (1875)
- (40).- Jourdan, Ann., 200, 102 (1880).

- (41).- Kao, C. H. y Ma S.Y., Sc. rep. of the Tsing Hua University (A)
1, 1929 (1923)
- (42).- Phalnikar y Bhide, Jour. of Univ. of Bombay, 11, (A), 77, (1943)
- (43).- Steger, Alph. y Leon, van J., Rec., 42, 217 (1935)
- (44).- Benedikt, Monatshefte f. chemie, 11, 71, 1890
- (45).- Graciam y Tous, J., Anales soc. españ. fis. quim. 41, 1179, (1945)
- (46).- Barger, "Ergot and Ergotism". London 1931, pag. 144.
- (47).- Grignard, Traité de Chimie Organique, t. II, fasc. I, pag. 45.
- (48).- Levene, P. A. t colaboradores, J. Biol. Chem., 1927 y siguientes.
- (49).- Beilstein, Handb. d. Organ. Chem, 4^a. ed. t.III, pag. 335
- (50).- Krafft y Brunner, Ber. dtsh. chem. Ges., 17, 2935 (1884) y 19
2224 (1886)
- (51).- Thoms y Fendler, Archiv. d. Pharm., 239, 1, (1901)
- (52).- Barbot, A., Bull. Soc. Chim, 53 1155, (1933)
- (53).- Grumit, O., y Flemming, H. Ind. Eng. Chem., 37, 485, (1945)
- (54).- Pauling, L. y Sherman, J., J. Chem. Phys., 1, 679, (1933)

- (55).- Hughes, E. D., Ingold, C.K. y Scott A. D., J. Chem Soc., 1237, (1937)
- (56).- Krafft, Ber, dtsh. chem. Ges., 26, 3018 (1888)
- (57).- Hud, C. D., J. Am. Chem. Soc., 60, 2419, (1933)
- (58).- Stevens, P. G., y Richmond, J. H., J. Am. Chem. Soc., 63, 2132 (1941)
- (59).- Huggins, J. Or. Chem., 1, 407, (1937)
- (60).- Raymond Delaby, M.M. y Raymond Charonnat, C.R.191, 1011, (1930)
- (61).- Kottstorfer, Z. anal. Chem. 18, 199, (1879)
- (62).- Hanus, Zeitsch. f. Chem., 4, 913, (1901)
- (63).- Kauffman, Zeits. f. Chem., 51, 1 (1926)
- (64).- Montequi, R., Inst.Esp. de Oceanografia. Serie III.nº.111 (1942)
- (65).- Volmar, MM. y Wagner, Bull. Soc. Chim. 826, (1935).
- (66).- Norris y Buswell, Ind. Eng. Chem (Anal.), 15, 258, (1943)
- (67).- Hoffman y Green, Oil an Soap, 16, 236 (1939)

- (68).- Rosenbusch. R., y Parker, R., J. Soc. Chem. Ind. 64, 211 (1945)
- (69).- Otero Aenlle, E., Tesis doctoral, Madrid, 1943
- (70).- Mangrass, Química Analítica y Fisiológica de los Aceites y grasas
pag. 293, Barcelona, 1929.
- (71).- Casares Gil, Tratado de Análisis químico, Madrid, 1935.
- (72).- Grun, Analyse der Fette und Wachse, 1157 (1925)
- (73).- Freudenberg y Harder, Lieb. Ann, 433, 230 (1923).
- (74).- Santos Ruiz y San Muñoz, Anales soc. españ. fis.quim., 37, 349
(1941)
- (75).- Taufel, Thaler y Mingo, Anales soc. españ. fis.quim., 33, 90, (1935)
- (76).- André, Bull. Soc. Chim., 37, 535, (1935)
- (77).- Verley y Bolsing, Z. anal. Chem., 117, 280 (1939)
- (78).- Schicht y Helporn. Chem Ztg., 31, 279. (1907)
- (79).- Friedler, Fette und Seifen, 44, 471, (1937).
- (80).- Cox y Evers, Analyst, 62, 863, (1937)

- (81).- Trabajos de la Comisión Internacional, Fette und Seifen, 54, 4
233, (1938)
- (82).- Trabajos de la Coms. Ital. Fett und Seifen, 48, 9, 558 (1942)
- (83).- Santos Ruiz y Ernst, J. Anales soc. españ. fis. quim., 39 529 (1943)
- (84).- Trabajos de la Comisión Internacional, The Analyst 314 (1911)
- (85).- Shhkoff t Schestakoff, Zeits. f. Angw. Chem, 294, (1905).
- (86).- Zeisel y Fanto, Zeits, f. f. Landwirthsch, Versuchswesen in
Oest (1902)
- (87).- Lewkowitsch, Technologie et Analyse Chimiques des Huiles, Grai-
sses et Cires, Paris, 1929, pag. 653
- (88).- Tortelli y Cecherelli, Annali de Chimica Applicata, 1, 514,
(1914)
- 89) .- G. Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse - Specialle Analyse II/I 634.
- (90).- Beilstein, Hand, d. Organ. Chem, 4^a. ed., t. III, pag. 385
- (91).- Krafft, Ber, dtsh, chem. Ges, 10, 2035, (1877)

(92).- Becker, F., Ber. dtsh. Chem. Ges., 11, 1412, (1878).

(93).- Richter - Anschütz, Chemie der Kohlenstoff- Verbindungen, t. I.
381.

(94).- Twitchell, Jour. Ind. and Eng. Chem., 13, 806, (1921).

=====